

**Über die Herstellung
von macrocyclischen Verbindungen
mit mehreren Benzolkernen im Ring**

Horst Rutzen

Über die Herstellung von macrocyclischen Verbindungen
mit mehreren Benzolkernen im Ring

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilian-Universität

München



vorgelegt

von

Horst Rutzen

aus

Potsdam-Babelsberg

Juni 1958

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Stetter
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 7. 58

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Stetter

im Chemischen Institut der Universität Bonn und im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von März 1955 bis Juni 1958 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, danke ich für seine stete Hilfe und grosszügige Förderung sowie für die Gewährung vorzüglicher Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Weiterhin gilt mein Dank allen denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, nicht zuletzt der Firma Henkel u. Cie in Düsseldorf, die mich in vorbildlicher Weise unterstützt hat.

Theoretischer Teil:

I. Einführung	1
II. Versuche zur Darstellung von Cycloquinqui-p-benzylen und Cyclosexi-p-benzylen	4
1. Darstellung des offenkettigen Ausgangsmaterials	4
a) Darstellung von Quinqui-p-benzyl	6
b) Darstellung von Sexi-p-benzyl	9
2. Ringschlussversuche	11
3. Darstellung von Polybenzylcarbonsäuren	12
a) Versuche zur Acylierung der Ditancarbonsäure-4	12
b) Versuche zur halbseitigen Acylierung des Ditans	14
c) Versuche zu einer Grignard-Synthese	15
d) Synthese der Quinqui-p-benzylcarbonsäure durch systemati- sches Ankondensieren von Toluol an Benzoylchlorid	17
e) Versuche zur Darstellung der Sexi-p-benzylcarbonsäure ...	18
4. Ringschlussversuche mit Quinqui-p-benzyl-carbonsäure und Derivaten	18
5. Weitere Syntheseveruche	20
III. Darstellung von cyclischen Dicarbonsäure-diamiden	21

Experimenteller Teil:

1. Versuch zur Darstellung von p,p''-Dibenzylterephthalophenon ·	25
2. Versuch zur Darstellung des 4,4''-Dibenzyl-p-dibenzyl-benzols	25
3. Quinqui-p-benzyl aus Quinqui-p-benzoyl	26
4. Versuch zur Darstellung des Sexi-p-benzyls	26
5. Synthese des 4,4'-Bis-(p-benzophenoncarbonyl)-ditans	27
6. Reduktion zum Sexibenzyl	27
7. Darstellung des Sexi-p-benzoyls und dessen Reduktion zum Sexi-p-benzyl	28
8. Modellversuche für den Ringschluss	29
9. Ringschlussversuche am Quinqui-p-benzyl	29
10. Ringschlussversuche am Sexi-p-benzyl	30
11. Versuche zur Acylierung des Ditancarbonsäure-4-äthylesters ···	30
12. Versuche zur Acylierung der Ditancarbonsäure-4	31
13. Versuche zur halbseitigen Acylierung des Diphenylmethans nach Friedel-Crafts	32

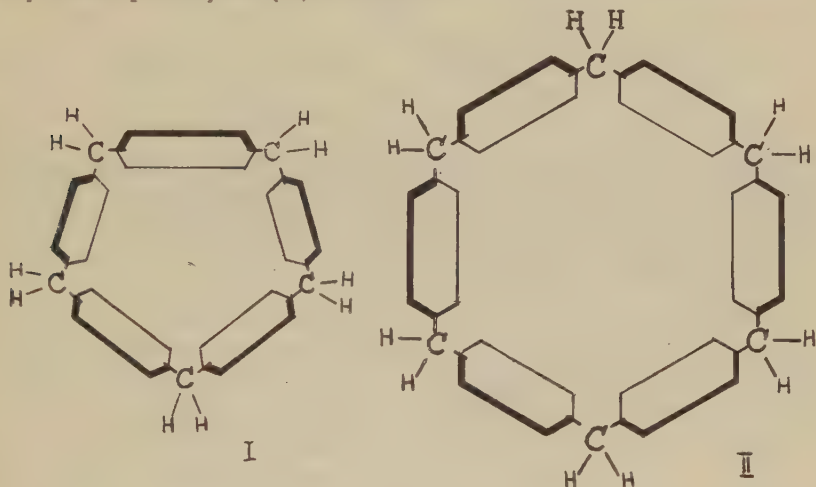
	Seite
14. Darstellung des p-Bromdiphenylmethans	33
15. Darstellung der p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4'' und ihres Diäthylesters	33
16. Darstellung des p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4''-halbesters und dessen Chlorid	34
17. Versuch zur Darstellung einer fünfkernigen Carbonsäure mit Hilfe einer Grignardsynthese	34
18. Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von p-Methylbenzophenon	35
19. Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von Benzophenoncarbon- säure-4	35
20. Darstellung des p-Methylterephthalophenons	36
21. Darstellung der Terephthalophenoncarbonsäure-4	36
22. Darstellung von 4-Methylquater-p-benzoyl	37
23. Darstellung der Quater-p-benzoylcarbonsäure-4	37
24. Darstellung von 4-Methylquinqui-p-benzoyl	38
25. Darstellung der Quinqui-p-benzoylcarbonsäure-4	38
26. Darstellung der Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4	39
27. Versuche zur Darstellung der Sexi-p-benzylcarbonsäure-4	39
28. Darstellung des Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4-äthylesters ...	39
29. Darstellung von Quinqui-p-benzylcarbinol-4	40
30. Darstellung von 4-Chlormethyl-quinqui-p-benzyl	40
31. Cyclisierungsversuche	40
32. Versuche zur Darstellung der Quinqui-p-benzyl-dicarbonsäure- 4,4'''' und deren Ester und dem entsprechenden Dicarbinol- 4,4''''	41
33. Ringschluss von 4,4'-Diaminoditan mit Ditandicarbonsäure-4,4'- dichlorid	42
34. Ringschluss von 4,4'-Diaminoditan mit p-Dibenzylbenzol- dicarbonsäure-4,4''-dichlorid	43
35. Ringschluss von Hexamethyldiamin mit p-Dibenzylbenzol- dicarbonsäure-4,4''-dichlorid	43
36. Ringschluss von Octamethyldiamin mit p-Dibenzylbenzol- dicarbonsäure-4,4''-dichlorid	44
37. Cyclisierung von p-Phenylendiessigsäure-dichlorid mit p-Phenylen- β, β' -diäthylamin	45
38. Cyclisierungsversuche mit Terephthalylchlorid und p-Phenylen- β, β' -diäthylamin	46
39. Cyclisierung von p-Phenylen- β, β' -dipropionsäure-dichlorid mit p-Phenylen- β, β' -diäthylamin	46

40. Cyclisierung von p-Phenylendiessigsäure-dichlorid mit p-Xylylendiamin	47
41. Cyclisierungsversuch mit Terephthalylchlorid und p-Xylylendiamin	48

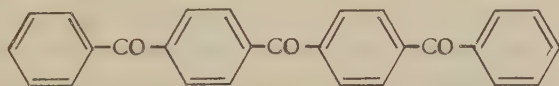
THEORETISCHER TEIL

I. Einführung

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, Untersuchungen über die Möglichkeiten zur Bildung zweier Makrocyclen, des Cycloquinqui-*p*-benzylens (I) und des Cyclosexi-*p*-benzylens (II) anzustellen.

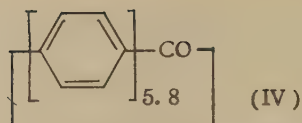


Die Nomenklatur für die Verbindungen (I) und (II) und für die offenkettigen Ausgangssubstanzen ist eng an die von R. PUMMERER angelehnt. Dieser Autor hatte die lateinischen Distributiv-Zahlwörter zur Bezeichnung der Polyphenyle eingeführt. C. F. KOELSCH u. C. E. BRYAN übertrugen diese Namengebung auf die von ihnen dargestellten Polybenzoyle z. B. Quaterbenzoyl (III) (Lit. 1)

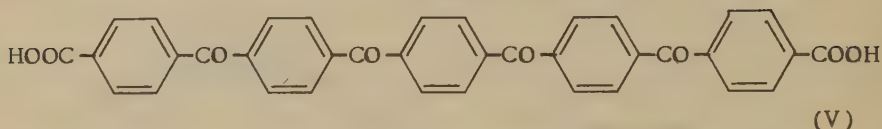


(III)

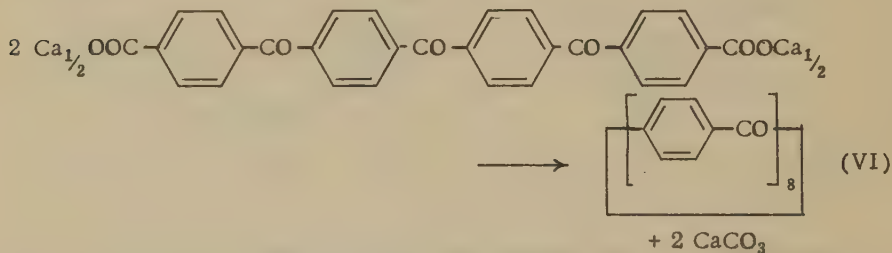
und H. STETTER u. G. DUWE (Lit. 2) auf die Polyaryläthercarbonsäuren. Die oben genannten amerikanischen Autoren C. F. KOELSCH u. C. E. BRYAN haben schon im Jahre 1945 ohne Erfolg Versuche unternommen, Cyclopoly-*p*-benzoylene (IV) herzustellen.



Sie sind von der Quinqui-p-benzoyldicarbonsäure-4,4''' (V)



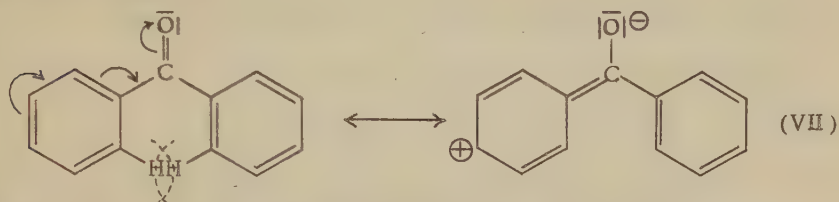
ausgegangen und haben versucht, nach der Methode der Calciumsalzpyrolyse von L. RUZICKA (Lit. 3) den Ring zu schliessen. Ebenso hofften sie, durch Pyrolyse des Calciumsalzes der Quater-p-benzoyldicarbonsäure-4,4''' das Cyclooctobenzoylen zu erhalten (VI)



Die genannten Autoren haben zur Begründung ihres Misserfolges einige theoretische Überlegungen angestellt, die von grundlegender Bedeutung sind, und deshalb im folgenden wiedergegeben und erweitert werden.

Ein solches Cycloquinqui-p-benzoylen, wie C. F. KOELSCH es darstellen wollte, kann man sich entstanden denken durch Einschleiben von je einer p-Phenylengruppe zwischen zwei benachbarte Carbonylgruppen des schon länger bekannten Cyclopentanpentons (Lit. 4). Letzteres liegt nur in der Hydratform vor, weil durch die Hydratbildung trigonale Zentren in tetraedrische umgewandelt werden, wodurch die BAAYER-Spannung herabgesetzt wird. Beim Einfügen der p-Phenylengruppen dürfte sich an den Winkelverhältnissen, die Anlass zur Baeyer-Spannung geben, nichts ändern, sofern zunächst von Mesomeriebeziehungen abgesehen wird; denn die starren p-Phenylengruppen verlängern lediglich zwei Bindungen der Carbonylgruppen. Es sollte also in Analogie zur Leukonsäure zumindest ein Hydrat des Cycloquinqui-p-benzoylens möglich sein. Schliesst man jedoch die Mesomeriebeziehungen mit in die Betrachtungen ein, so kommt man zu etwas

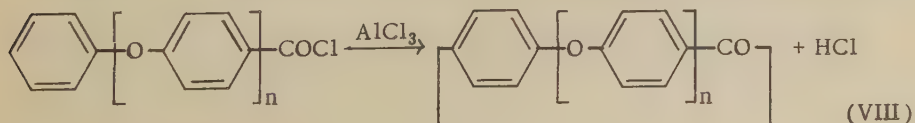
anderen Ergebnissen. Die Carbonylgruppen können mit den Benzolkernen in Mesomerie treten (VII). Dadurch wird der Winkel am trigonalen Zentrum noch nicht verändert.



Erst die in der Mesomerie begründete Neigung der Carbonylgruppen und Benzolkern, sich komplanar einzustellen, bewirkt, dass sich die ortho-Wasserstoffatome benachbarter Benzolkern behindern, wodurch eine Aufweitung des Winkels, den zwei Benzolkern bilden, eintreten dürfte. Der Winkel ist also grösser als der des gewöhnlichen trigonalen Zentrums. A. LÜTTRINGHAUS u. K. BUCHHOLTZ haben aus ihren Überbrückungsversuchen am Benzophenon geschlossen, dass der Winkel grösser als 130° sein muss (Lit. 5). E. BERGMANN u. Mitarbeiter sind anhand von Dipolmessungen am Benzophenon und dessen p- und p,p'-Halogen-derivaten zu einem Winkel von 130° , D. I. COOMBER und Mitarbeiter ebenfalls auf Grund von Dipolmessungen zu einem Wert von $125 \pm 3^\circ$ gelangt. Schliesslich besitzt der Winkel nach L. E. SUTTON $131-134^\circ$ und hat nach der Röntgenstrukturanalyse am festen Benzophenon einen ähnlichen Wert (Lit. 6).

Aus diesen Befunden und Erwägungen kann man schliessen, dass die Bildung eines Cycloquinqui-p-benzoylens teils wegen der BAAYER-Spannung, teils wegen der Konjugationseffekte stark erschwert ist. Ausserdem ist der Vorgang des Ringschlusses erschwert, weil die Mesomerie eine komplanare Einstellung begünstigt, während im fertigen Ring die Benzolkern senkrecht zur Ringebene (kragenförmig) stehen.

Ähnliche Überlegungen können auf die Ringschlussversuche von H. STETTER u. G. DUVE (Lit. 7) übertragen werden. In diesem Falle sollten Arylatherecarbon-säuren in Friedel-Crafts-Reaktionen zu Makrocyclen umgesetzt werden (VIII). Wegen der hierbei auftretenden Mesomeriebeziehungen zwischen Äthersauerstoffen und Benzolkernen treten ähnliche Streckungseffekte und komplanare Einstellungen wie bei den Polybenzoylen auf, die die Cyclisierung erschweren dürften.

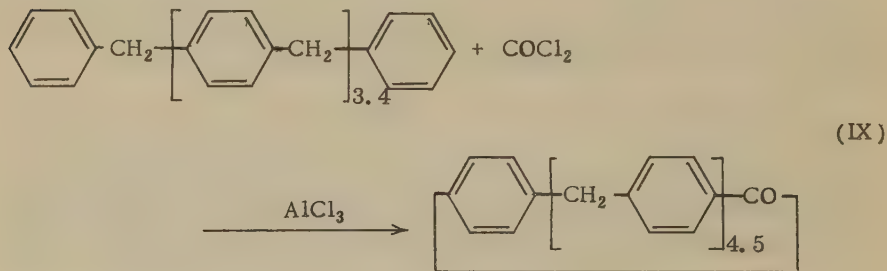


Eine grössere Aussicht auf Erfolg schienen die Ringe zu bieten, die statt der trigonalen oder mesomeriefähigen Zentren solche tetragonaler Symmetrie enthalten. Ein tetragonales Zentrum stellt der vierbindige Kohlenstoff dar. Bei ihm bleibt lediglich eine Hyperkonjugation zu berücksichtigen, die jedoch als Effekt zweiter Ordnung die Winkelverhältnisse nicht wesentlich verändern dürfte.

Diese Überlegungen waren massgebend für die Absicht, die Synthesen der in Formel (I) und (II) dargestellten Makrocyclen zu versuchen.

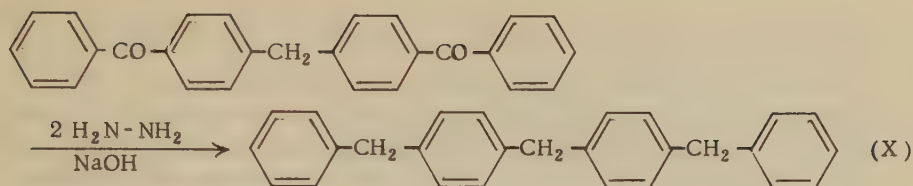
II. Versuche zur Darstellung von Cycloquinqui-p-benzylen und Cyclosexi-p-benzylen

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung solcher Makrocyclen wurden solche bevorzugt, die Ausgangssubstanzen mit möglichst vollständig vorgebildetem Ringmolekül erfordern. Bei der Cyclisierung sollten möglichst wenige Ringglieder hinzugefügt werden. Die ersten Versuche hatten deshalb zum Ziel, das Quinqui-p-benzyl und das Sexi-p-benzyl zu synthetisieren, die dann durch Umsetzung mit Phosgen oder Methylal unter Einfügen des fehlenden Kohlenstoffatoms zum Ring geschlossen werden sollten (IX).

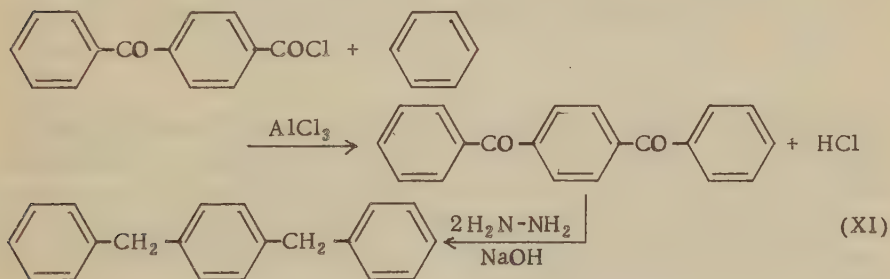


1. Darstellung des offenkettigen Ausgangsmaterials

Die erforderlichen Ausgangssubstanzen, das Quinqui- und Sexi-p-benzyl war noch nicht dargestellt worden. Lediglich die kürzeren Verbindungen Ter-p-benzyl (p-Dibenzylbenzol) und Quater-p-benzyl (p,p'-Dibenzyliditan) waren bekannt, letzteres von F. KLAGES (Lit. 8) durch Reduktion von p,p'-Dibenzoylditan (Lit. 9) mit Hydrazinhydrat hergestellt. (X).



Schon vorher hatte A. v. BAEYER (Lit. 10) das Quater-p-benzyl in sehr schlechter Ausbeute aus Diphenylmethan, Methylal und konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig neben anderen Produkten erhalten. Auch R. C. HUSTON (Lit. 11) erhielt es aus Benzylalkohol oder Benzyläther, Benzol und Aluminiumchlorid neben anderen Produkten. Jedoch ist der von F. KLAGES beschrittene Weg der beste. Beide Verbindungen, das p,p'-Dibenzoylditan und das Quater-p-benzyl wurden nachgearbeitet, um Reaktionsbedingungen und Ausbeuteverhältnisse zu studieren. Das p-Dibenzylbenzol ist ebenfalls auf zwei prinzipiell unterschiedlichen Wegen erhalten worden. Auch hier hat wieder F. KLAGES den zweckmassigsten beschritten: Terephthalophenon, aus Benzol, Benzophenon-carbonsäure-4-chlorid und Aluminiumchlorid gewonnen, wird mit Hydrazinhydrat reduziert (XI).

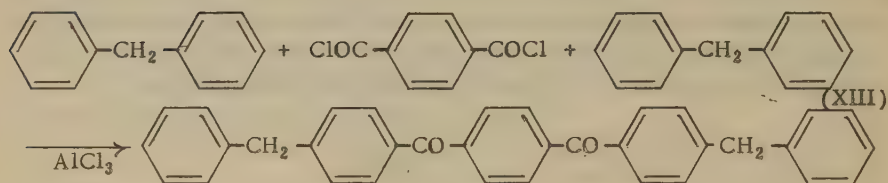
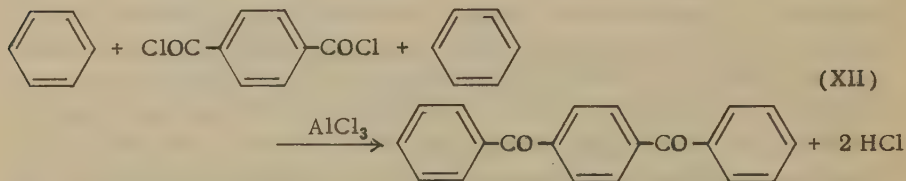


Das p-Dibenzylbenzol war unter anderen von C. RADZIEWANOWSKI (Lit. 12) aus Diphenylmethan und Benzylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben dem o-Isomeren erhalten worden. Die Ausbeute dürfte bei dieser Methode wegen der vielen möglichen Konkurrenzreaktionen nicht besonders hoch liegen. Die von F. KLAGES angegebene Vorschrift zur Darstellung wurde als Modellversuch und gleichzeitig in der Absicht ausgeführt, das Ter-p-benzyl für weitere synthetische Versuche in Substanz zu erhalten.

Mit diesen präparativen Kenntnissen über die niederen Glieder der Reihe ausgestattet, wurde versucht, die höheren Glieder etwa analog durch Darstellung von Ketonen nach Friedel-Crafts und anschliessender Reduktion nach WOLFF-KISHNER zu synthetisieren.

a) Darstellung von Quinqui-p-benzyl

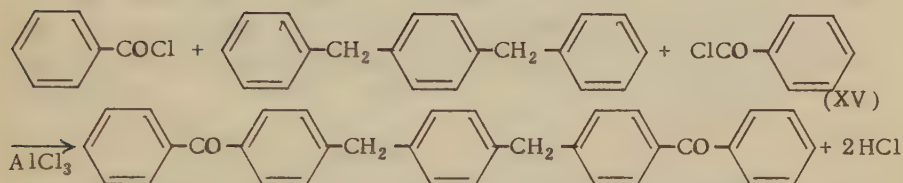
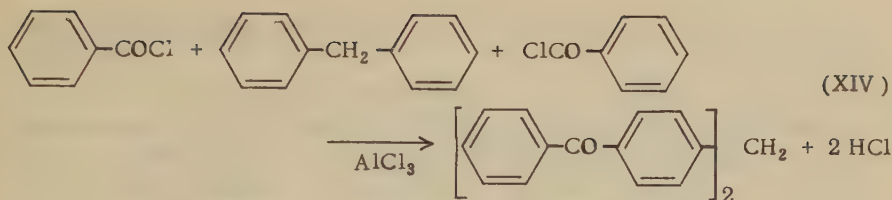
In Anlehnung an die Darstellung von Terephthalophenon (Lit. 13) aus Terephthalylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (XII) wurde versucht, Terephthalylchlorid mit überschüssigem Diphenylmethan umzusetzen (XIII). Jedoch konnten nur teerige, nicht kristallisationsfähige Massen erhalten werden. Der Grund für den Misserfolg ist darin zu suchen, dass in dieser Reaktion



zwei Substanzen reagieren, von denen jede zwei gleichwertige kupplungsfähige Stellen besitzt, so dass man auch hier mit Konkurrenzreaktionen – insbesondere Polykondensationen – rechnen muss. Der grundlegende Unterschied zwischen der Synthese des Terephthalophenons und der Reaktion (XIII) besteht in der Eigenschaft des Benzols, durch eine benachbarte Carbonylgruppe für elektrophile Substitutionen desaktiviert zu werden.

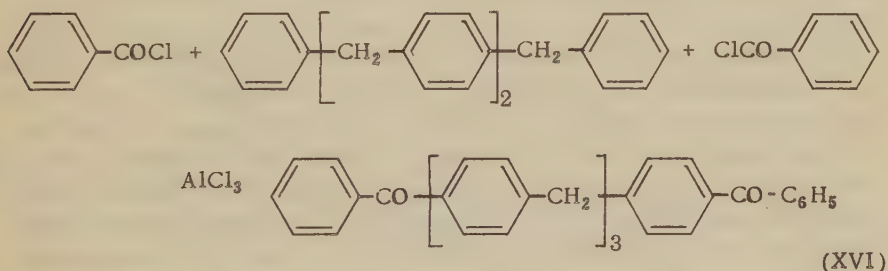
Im Gegensatz dazu liegt beim Diphenylmethan die zweite reaktionsfähige Stelle an einem anderen über die Methylengruppe gebundenen Benzolkern, der während der Kondensation am anderen Kern intakt bleibt und überdies durch die Methylengruppe schwach aktiviert ist.

Ebenso wie der vorige Versuch schlug ein weiterer Versuch fehl, nach dem Vorbild der Darstellung von p,p'-Dibenzoylditan nach G. WITTIG u. M. LEO (Lit. 9) (XIV) das 4,4''-Dibenzoyl-ter-p-benzyl aus Ter-p-benzyl und Benzoylchlorid aufzubauen (XV).



Auch in diesem Falle konnte das Reaktionsprodukt nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Schliesslich war an eine Synthese der Sexiverbindung nach gleichem Muster aus Quater-p-benzyl und Benzoylchlorid gedacht worden (XVI).

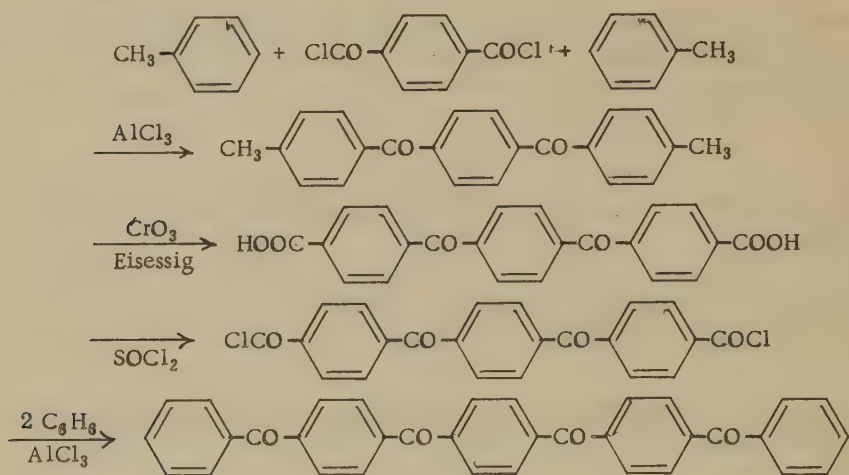


Da aber schon das Reaktionsprodukt des Ter-p-benzyls nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde die Reaktion (XVI) gar nicht erst ausgeführt.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass sich wohl Diphenyl-methan zu Friedel-Crafts-Reaktionen eignet, dagegen die höheren Glieder — wahrscheinlich wegen einer gewissen Instabilität gegenüber Aluminiumchlorid — ungeeignet sind.

Auf der Suche nach neuen Möglichkeiten zur Synthese der gesuchten Verbindungen wurde auf die Arbeit von C. F. KOELSCH (Lit. 1) zurückgegriffen. Dieser Autor hatte schon das Quinqui-p-benzoyl mit Hilfe zweier Friedel-Crafts'scher Reaktionen ausgehend vom Terephthalylchlorid über p,p''-Dimethyl-

terephthalophenon, Terephthalo-phenondicarbonsäure-4,4'' und deren Chlorid hergestellt (XVII).

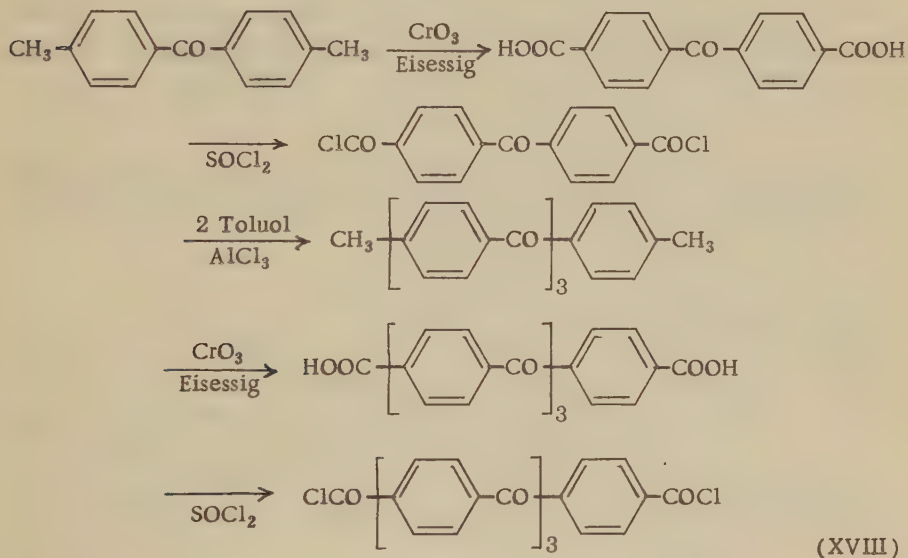


(XVII)

Es lag nun nahe, das Quinqui-p-benzoyl nach WOLFF-KISHNER mit Hydrazinhydrat in der Abänderung von HUANG-MINLON (Lit. 14) zu reduzieren. Jedoch hatte sich schon bei Modellversuchen (Reduktion des Terephthalophenons und des p,p'-Dibenzoylditans nach der gleichen Methode) herausgestellt, dass die Ausbeute ziemlich schlecht ist (20 bis 50%), weil ölige Nebenprodukte entstehen. Der Grund dafür ist in einer Ketonspaltung zu suchen, die bei den zur Anwendung kommenden Temperaturen (125 und 195°) und der hohen Alkalikonzentration der Lösung (20 g Ätznatron auf 150 ml Diäthylenglykol) durchaus statthaben kann. Deshalb wurde die Methode dahingehend abgeändert, dass das zu reduzierende Keton in geringerer Menge und das Ätznatron erst nach der Hydrazonebildung ebenfalls in geringerer Konzentration eingesetzt wurde. Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer wurden ausserdem so bemessen, dass sich die richtige Temperatur beim Kochen unter Rückfluss von selbst einstellt. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich die hier und im folgenden beschriebenen höheren Ketone im Diäthylenglykol bei Reaktionstemperatur (160 bis 180°) nur schlecht lösen, dass sich ihre Hydrazone dagegen gut und die reduzierten Produkte wieder schlecht lösen. So kommt es, dass zunächst ein inhomogenes Gemisch vorliegt, das beim Rückflusskochen langsam homogen wird und nach Zugabe des Ätznatrons, das den katalytischen Zerfall des Hydrazons bewirkt, seine frühere Inhomogenität wieder annimmt. Durch diese Abänderung der Reaktionsbedingungen gelang es, auch bei den höheren Ketonen Ausbeuten von durchweg etwa 80% zu erzielen.

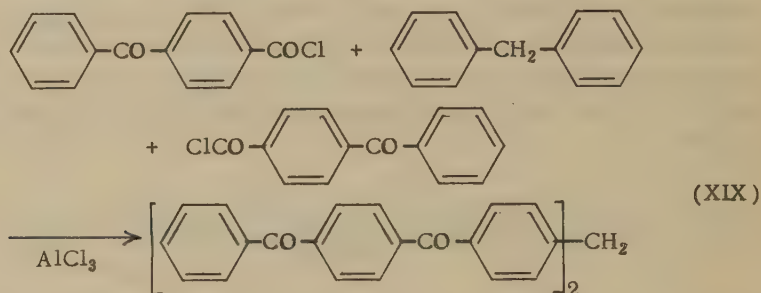
b) Darstellung von Sexi-p-benzyl

Es wurde zunächst der analoge Weg wie bei der Synthese des p-Quinquebenzyls eingeschlagen. Zur Synthese des Sexi-p-benzyls hatte C. F. KOELSCH (Lit. 1) einige Vorarbeit geleistet, indem er bis zum Quater-p-benzoyl-dicarbonsäure-4,4'''-dichlorid (XVIII) vorgedrungen war. Der Gang der Synthese sei kurz skizziert. p,p'-Dimethylbenzophenon wird zur entsprechenden Dicarbonsäure oxydiert, diese wird ins Dichlorid überführt und anschliessend mit Toluol kondensiert. Das entstandene p,p'''-Dimethylquater-p-benzoyl wird mit Chromsäure oxydiert und die wiederum entstandene Dicarbonsäure ins Dichlorid überführt (XVIII).

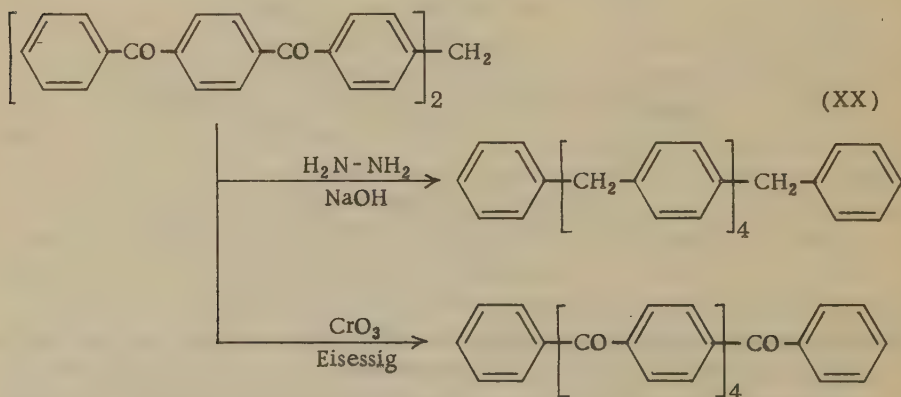


Dieses Chlorid haben die Autoren nach ihren eigenen Angaben nicht rein erhalten können. Trotzdem wurde es versuchsweise hergestellt und mit Benzol nach Friedel-Crafts kondensiert. Es entstand ein uneinheitliches Produkt mit unscharfem Schmelzpunkt. Diese Substanz wurde mit Hydrazinhydrat reduziert. Es war jedoch kein Sexi-p-benzyl entstanden wie die Analyse auswies. Trotz weiterer Versuche war das gewünschte Produkt nicht zu erhalten. Der Grund dafür, dass nur uneinheitliche Produkte entstehen, ist sicher in der Oxydation des p,p'''-Dimethylquater-p-benzoyls zur entsprechenden Dicarbonsäure zu suchen. Es entsteht ein untrennbares Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure.

Schliesslich wurde ein neuer Weg beschritten, der sich an die Synthese des p,p'-Dibenzoylditans anlehnt. Statt des dort verwendeten Benzoylchlorids wurde in diesem Falle das p-Benzoyl-benzoylchlorid bei 100° in Tetrachloräthan mit Diphenylmethan umgesetzt (XIX). Wie die Analyse zeigte, konnte der gesuchte Stoff (4,4'-Bis-[p-benzophenoncarbonyl]-ditan) isoliert werden.



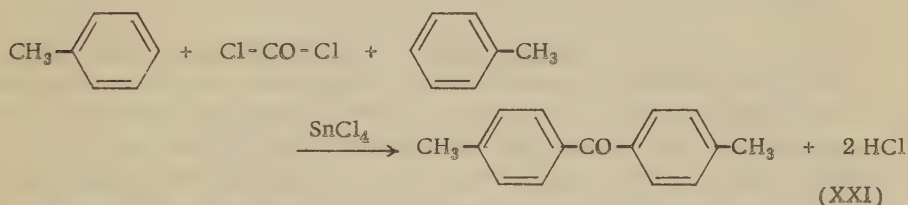
Bei Reduktion mit Hydrazinhydrat lieferte er das gesuchte Sexi-p-benzyl und bei Oxydation mit einem grossen Überschuss an Chromsäure in Eisessig das bisher ebenfalls unbekannte Sexi-p-benzoyl (XX)



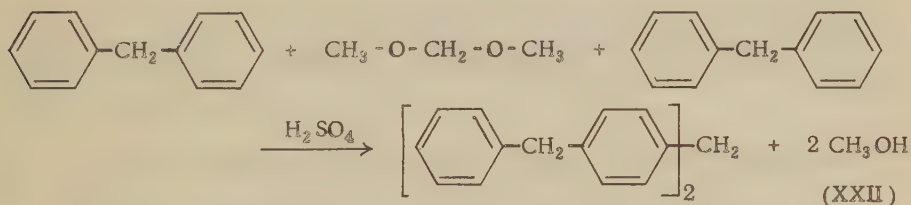
2.) Ringschlussversuche

In der Annahme, dass die gesuchten Makrocyclen eine ebenso grosse Bildungstendenz aufweisen wie gewöhnliche Fünf- und Sechsringe, wurde bei den folgenden Versuchen auf eine Anwendung des Verdünnungsprinzips verzichtet.

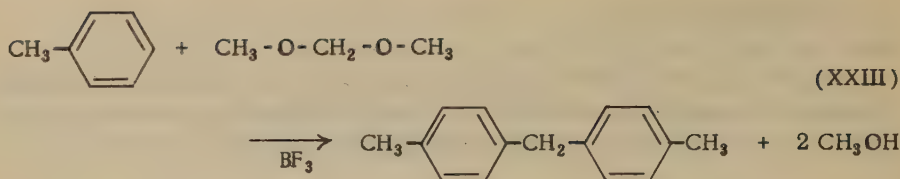
Die Ringschlussversuche wurden zunächst am Quinque-p-benzyl mit Phosgen (IX) durchgeführt. Dabei zeigte sich wieder, dass die höheren Polybenzyle gegenüber Aluminiumchlorid nicht beständig sind. Neben einem vollkommen unlöslichen und unschmelzbaren, bräunlichen Polykondensat konnten lediglich ölige Nebenprodukte isoliert werden. Um den Übelstand der Spaltung zu vermeiden, wurde daran gedacht, mit Zinntetrachlorid als Katalysator zu arbeiten. Jedoch verlief der Modellversuch, aus Toluol und Phosgen in Schwefelkohlenstoff unter Anwendung von Zinntetrachlorid als Friedel-Crafts-Katalysator das p-Ditolyketon (XXI) herzustellen, negativ. Wie schon erwähnt, hatte A. v. BAEYER (Lit. 10) das Quater-p-benzyl aus Diphenylmethan, Methylal und konzentrierter Schwefel-



säure in Eisessig allerdings in minimaler Ausbeute hergestellt (XXII).



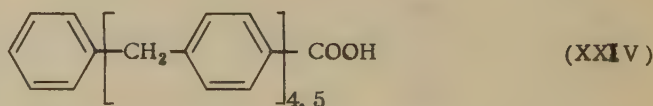
Um die Ausbeute zu verbessern, wurde bei einem Modellversuch, der die Darstellung von p,p'-Dimethylditan zum Ziele hatte, Bortrifluorid als Katalysator verwendet (XXIII).



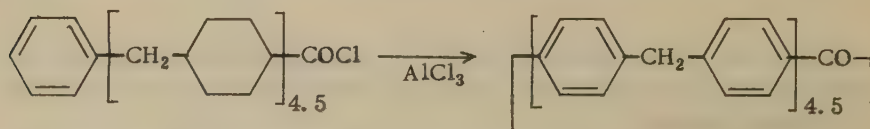
Die Ausbeute betrug in Methanol als Lösungsmittel allerdings nur 38%. Es hatten sich ausser der gewünschten Verbindung Polykondensate gebildet (wahrscheinlich Angriff in o-Stellung). Trotz der schlechten Ausbeute beim Modellversuch wurde der gleiche Versuch am Quinqui- und Sexi-p-benzyl ausgeführt. Er lieferte neben den auch bei der Phosgenumsetzung aufgetretenen unlöslichen und unschmelzbaren Polykondensaten nur Ausgangsprodukt. Schmierer oder Öle, die auf einen Abbau durch den Katalysator hindeuten, wurden bei Anwendung von Bortrifluorid nicht beobachtet.

3.) Darstellung von Polybenzylcarbonsäuren

Nachdem sich in den vorangegangenen Versuchen keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung der gesuchten Makrocyclen gezeigt hatten, wurde ein neuer Weg in Angriff genommen, der mehr Aussicht auf eine erfolgreiche Cyclisierung bot. Anstatt wie in den oben beschriebenen Ringschlussversuchen mit zwei Teilstücken einen Ringschluss zu erreichen, sollte diesmal eine innermolekulare Cyclisierung durchgeführt werden. Voraussetzung dazu war die Synthese eines geeigneten Ausgangsproduktes, etwa der entsprechenden Carbonsäure (XXIV), die in Form ihrer Chloride



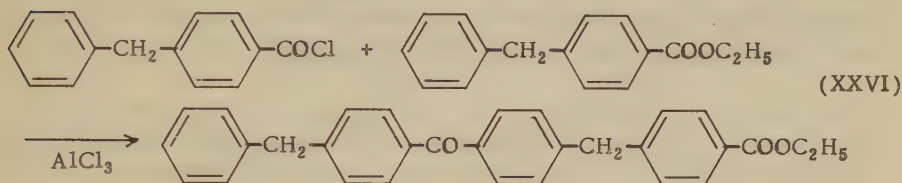
in eine Friedel-Crafts-Cyclisierung eingesetzt werden konnten (XXV)



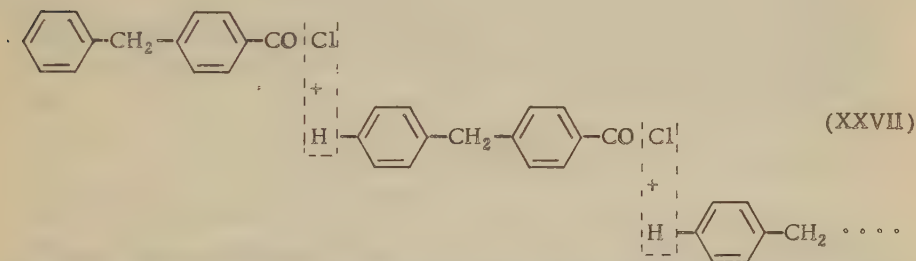
a) Versuche zur Acylierung der Ditancarbonsäure-4

Um die gesuchte Quinqui-p-benzylcarbonsäure aus kleineren Teilstücken aufzubauen, wurde versucht, die Ditancarbonsäure in Form ihres Äthylesters an ihrem reaktionsfähigen Benzolkern in einer Friedel-Crafts-Reaktion zu acylieren.

Die Umsetzung erfolgte in Tetrachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Als Acylierungsmittel diente p-Benzylbenzoylchlorid (XXVI). Es war allerdings

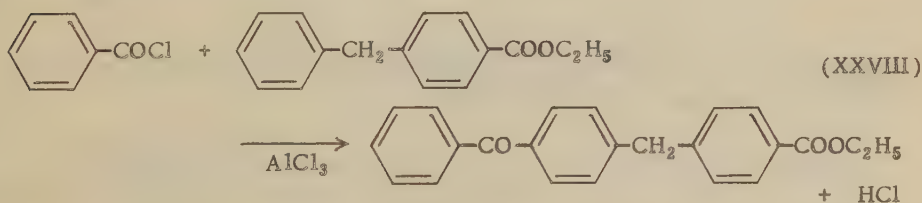


vorauszusehen, dass leicht eine Polykondensation des Chlorids (XXVII) eintreten könnte, falls die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ester und Chlorid nicht bedeutend grösser ist.



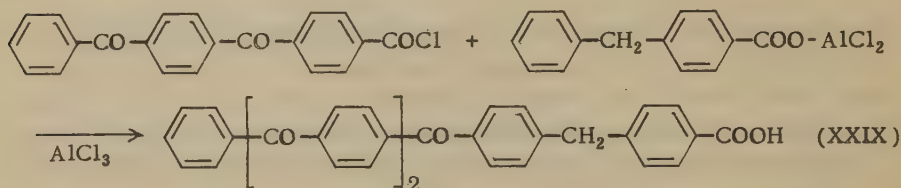
Da ausser eines unumkristallisierbaren braunen Teers nur Ausgangssubstanz beobachtet werden konnte, wurde diese Reaktion nicht weiter bearbeitet.

Ein zweiter Versuch sollte eine Säure mit drei Benzolkernen liefern. Zu diesem Zweck wurde p-Benzylbenzoesäureäthylester mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bei 60° in Tetrachloräthan umgesetzt (XXVIII). Bei dieser Reaktion ist eine Polykondensation



ausgeschlossen. Trotzdem wurde neben brauner, teeriger Substanz nur Ausgangsprodukt beobachtet.

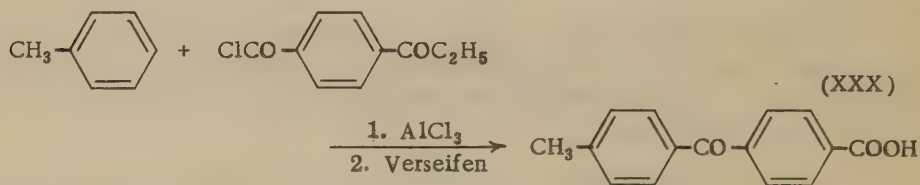
Daraufhin wurden die Versuchsbedingungen dadurch variiert, dass statt des tiefschmelzenden Ditancarbonsäureesters die freie Ditancarbonsäure benutzt wurde. Um den Schmelzpunkt der entstandenen Verbindung heraufzusetzen und damit die Kristallisationsfreudigkeit zu erhöhen, wurde das Benzoylchlorid durch das Terephthalophenoncarbonsäure-4-chlorid ersetzt (XXIX)



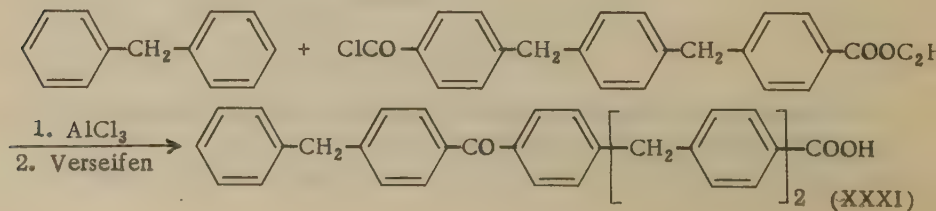
Es konnte keine definierte Verbindung isoliert werden. Das änderte sich auch dann nicht, als das im obigen Versuch als Lösungsmittel benutzte Tetrachloräthan durch eine Aluminiumchloridschmelze (63.5 Mol% AlCl_3 ; 16.5 Mol% KCl ; 20 Mol% NaCl) ersetzt wurde.

b) Versuche zur halbseitigen Acylierung des Diphenylmethans

Als zweite Möglichkeit zur Synthese der Polybenzylcarbonsäuren wurde die halbseitige Acylierung des Diphenylmethans ins Auge gefasst. Ähnlich wie M. E. SMITH (Lit. 15) aus Terephthalsäure-halbesterechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid die 4'-Methyl-benzophenoncarbonsäure-4 erhalten hatte (XXX),



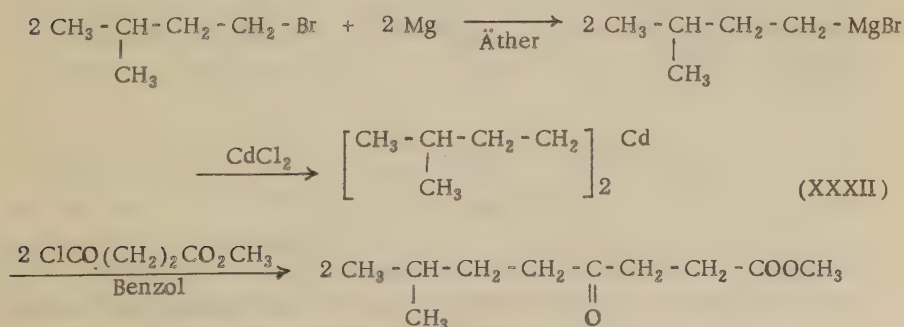
sollte Diphenyl-methan mit p,p'-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4''-halbesterechlorid eine Carbonsäure (XXXI) liefern.



Die Verhältnisse wurden zunächst am Modell geprüft, weil das dreikernige Halbesterchlorid relativ umständlich zugänglich ist. An die Stelle des Halbesterchlorids trat das Benzophenoncarbonsäure-4-chlorid. Die Reaktion fand in Tetrachloräthan mit einem Überschuss an Aluminiumchlorid statt. Das Endprodukt liess sich nur schwer reinigen. Es schmolz unscharf bei 159°. Der Schmelzpunkt lag somit nahe beim Terephthalophenon (161°), während das bisher unbekannte zu erwartende Reaktionsprodukt, das p-Benzylterephthalophenon, nach allen Erfahrungen an ähnlich gebauten Verbindungen höher schmelzen sollte. Um den Sachverhalt genauer zu prüfen, wurde das Reaktionsprodukt nach Wolff-Kishner reduziert. Das erwartete Produkt hätte bei der Reduktion das Quater-p-benzyl Fp. 91.5° ergeben müssen. Das erhaltene Reaktionsprodukt schmolz jedoch unscharf unter 70°. In einem zweiten Versuch wurde statt eines Überschusses an Aluminiumchlorid die stöchiometrische Menge genommen, und zwar wurde das Säurechlorid mit dem Aluminiumchlorid auf dem siedenden Wasserbad zusammengeschmolzen, das Addukt in Tetrachloräthan aufgenommen und die Lösung zur Diphenylmethanlösung getropft. Es resultierte jedoch das gleiche Produkt wie im ersten Versuch. Ein dritter Versuch bei Zimmertemperatur verlief ebenfalls negativ. Bei Zimmertemperatur setzte sich nur wenig um. Ein grosser Teil des Ausgangsmaterials konnte zurückerhalten werden.

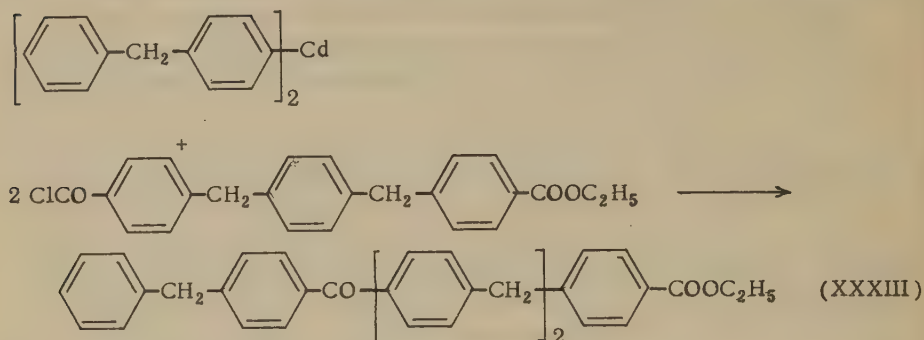
c) Versuche zu einer Grignardsynthese

Einen gangbaren Weg schien auch eine Cadmium-Grignard-Synthese darzustellen. In Analogie zu der von J. CASON (Lit. 16) beschriebenen Herstellung des 3-Oxo-6-methylheptancarbonsäuremethylesters aus iso-Amylbromid und Bernsteinsäurehalbesterchlorid über die cadmiumorganische Verbindung (XXXII)

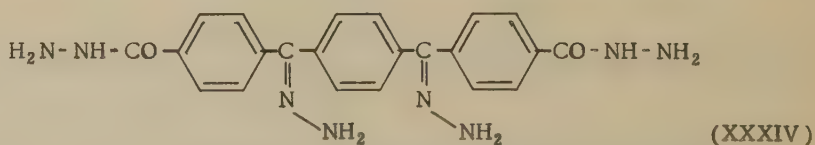


sollte in diesem Fall p-Bromditan und Ter-benzylidicarbonsäure-4,4''-halbesterchlorid umgesetzt werden, um zu einem fünfkernigen Carbonsäureester zu ge-

langen (XXXIII). Das p-Bromditan war bisher einmal in der Literatur beschrieben



(Lit. 17) worden. J. H. SPEER et. al. hatten es aus p-Brombenzophenon (Lit. 18) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 160° im Bombenrohr erhalten. Zur Vermeidung des Arbeitens im Bombenrohr wurde die Reduktion nach WOLFF-KISHNER (Lit. 14) angewendet. In guter Ausbeute konnte so das p-Bromditan erhalten werden. Die Reinigung erfolgte durch Ausschütteln einer Ligroinlösung mit konz. Schwefelsäure und anschliessende Destillation. Die zur Darstellung des Halbesterschlorids notwendige p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4'' war noch nicht bekannt. Sie konnte aus der von C. F. KOELSCH (Lit. 1) gewonnenen Terephthalophenondicarbonsäure-4,4'' durch Reduktion mit Hydrazinhydrat erhalten werden. Bei dieser Reduktion gelangt man nur dann zum Ziel, wenn zum Reaktionsgemisch (bestehend aus zu reduzierender Säure, Diäthylenglykol und Hydrazinhydrat) während der Hydrazonbildung kein Ätznatron zugegeben wird. Andernfalls bildet sich das schwerlösliche Natriumsalz der Säure. Dieses fällt aus und entzieht sich so der Hydrazonbildung. Bei Abwesenheit von Ätznatron bildet sich gleichzeitig mit dem Dihydrason auch das Dihydrasid (XXXIV). Diese Verbindung ist im Diäthylenglykol gut löslich.



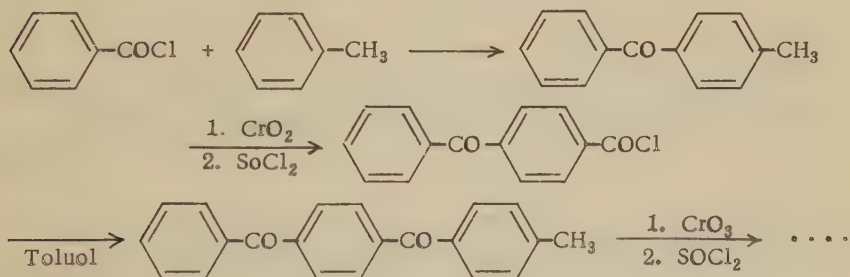
Ist also die Lösung vollkommen klar, so deutet dies auf vollständigen Umsatz mit dem Hydrazin und es kann Alkali zur katalytischen Spaltung der Hydrazongruppen zugegeben werden. Dabei werden gleichzeitig die beiden Hydrasidgruppen abgespalten, und das Natriumsalz der reduzierten Säure fällt grossenteils aus. Es geht bei Wasserzusatz wieder in Lösung. Aus der so erhaltenen p-Dibenzyl-

benzoldicarbonsäure-4,4'' konnte durch Umsatz mit Thionylchlorid das Chlorid und daraus der Diäthylester erhalten werden. Dieser wurde halbseitig verseift und der entstandene Halbester mit Thionylchlorid ins Halbesterchlorid verwandelt.

Die wie oben beschrieben dargestellten Verbindungen wurden nach der Analogie-Vorschrift von J. CASON (Lit. 16) zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch konnte jedoch kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert werden.

d) Synthese der Quinqui-p-benzylcarbonsäure durch systematisches Ankondensieren von Toluol an Benzoylchlorid

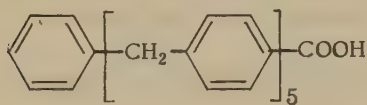
Die Synthese gelang schliesslich nach einem Prinzip, das schon C.F. KOELSCH (Lit. 1) zum Aufbau seiner Dicarbonsäuren verwendet hatte (vgl. Gleichung XVIII). Während der Aufbau von Dicarbonsäuren in einem Reaktionsschritt die Ankondensation von zwei Molekülen Toluol gestattet (XVII; XVIII), ist bei der Herstellung von Monocarbonsäuren die Verlängerung nur um ein Toluolmolekül möglich (XXXV)



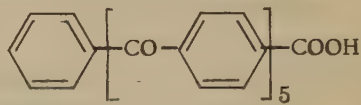
Dadurch wird die Synthese recht langwierig. Ausserdem treten andere Schwierigkeiten auf, die ihren Grund in der geringen Löslichkeit besonders der höhermolekularen Glieder haben. Von den Lösungsmitteln kommen nur die mit höchstem Lösungsvermögen zum Umkristallisieren infrage: Pyridin, Nitrobenzol, Dimethylformamid, α -Methylnaphthalin. Der Schmelzpunkt steigt stark von einem Glied zum nächsthöheren: Quater-p-benzoylcarbonsäure 330°, Quinqui-p-benzoylcarbonsäure 360°. Während sich die Terbenzoylcarbonsäure noch gut in Thionylchlorid auflöst, benötigt man bei der vierkernigen Säure grosse Mengen Thionylchlorid. Deshalb wurde die Überführung in das Säurechlorid extraktiv vorgenommen. Die fünfkernige Säure löst sich nur in Chinolin und konnte nicht analysenrein erhalten werden. Sie wurde in rohem Zustand mit Hydrazinhydrat nach der unter 3 c) besprochenen Methode reduziert. Es resultierte die gesuchte Quinqui-p-benzylcarbonsäure-5. Diese ist viel besser löslich, lässt sich leicht analysenrein darstellen und mit Thionylchlorid ins Säurechlorid überführen.

e) Versuche zur Darstellung der Sexi-p-benzylcarbonsäure-4

Als Ausgangsmaterial für den sechskernigen Makrocyclus (vgl. Formel II) war die sechskernige Säure (XXXVI) nötig. Es wurde versucht, die entsprechende Ketosäure (XXXVII) durch Ankondensieren von Toluol an das Quinqui-p-benzoyl-

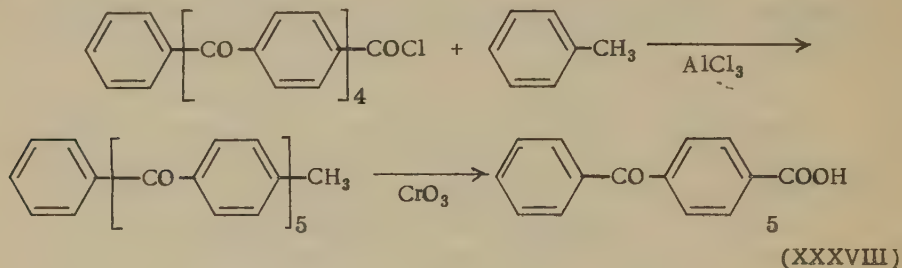


(XXXVI)



(XXXVII)

carbonsäure-4-chlorid und anschließende Oxydation der entstehenden Methylverbindung (XXXVIII) herzustellen.

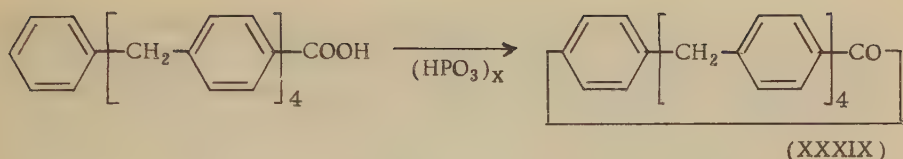


(XXXVIII)

Die Schwierigkeit lag in der Überführung der fünfkernigen Ketosäure in ihr Chlorid mit Thionylchlorid. Wegen der geringen Löslichkeit der Säure wurde mit Thionylchlorid 80 Stunden extrahiert. Bei dieser Reaktion dürfte Zersetzung eingetreten sein. Jedenfalls lieferte die Umsetzung mit Toluol nicht das erwartete Produkt, wie eine Analyse zeigte. Trotzdem wurde versuchsweise mit der Substanz bis zur Stufe des Sexi-p-benzylcarbonsäureesters weitergearbeitet. Die so erhaltene Substanz war jedoch nicht schmelzpunktrein zu bekommen.

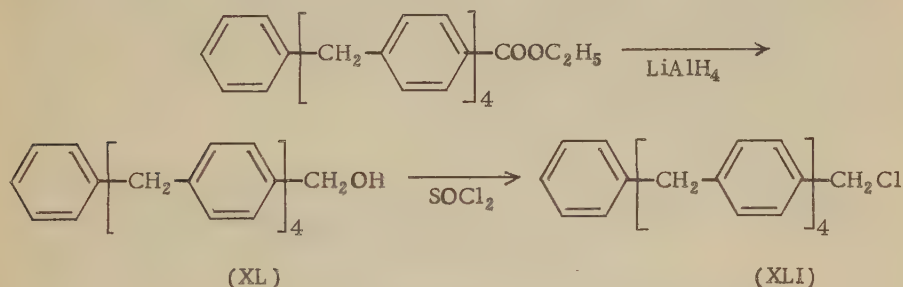
4.) Ringschlussversuche

Da es nicht gelungen war, sechskernige Verbindungen herzustellen, konnten lediglich mit einigen fünfkernigen Verbindungen Cyclisierungsversuche angestellt werden. Zunächst wurde die freie Säure herangezogen, diese mit Polyphosphorsäure behandelt und ein Umsatz im Sinne von Gleichung (XXXIX) erwartet. Es konnte jedoch nur reines Ausgangsprodukt isoliert werden.



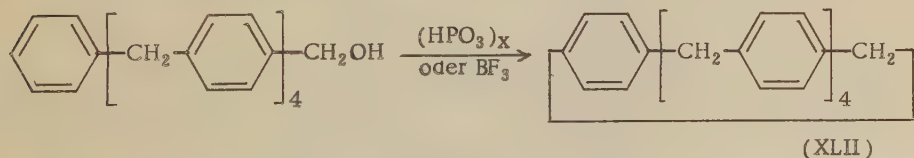
Im folgenden Versuch wurde das Chlorid der fünfkernigen Säure (durch Umsatz mit Thionylchlorid hergestellt) unter weitgehender Einhaltung des Verdünnungsprinzips mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Trotz der relativ grossen Verdünnung lieferte die Reaktion nur Polymerisat und ölige Anteile.

Um alle Möglichkeiten zu nutzen, wurden ausgehend von der fünfkernigen Säure zwei Derivate hergestellt, die Aussichten auf eine erfolgreiche Cyclisierung boten, nämlich das entsprechende Carbinol (XL) durch Lithiumalanat-Reduktion des Esters und die entsprechende Chlormethylverbindung (XLI) durch Behandeln



des Carbinols mit Thionylchlorid.

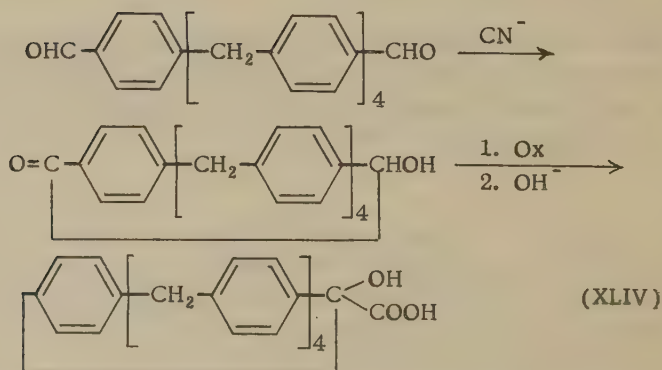
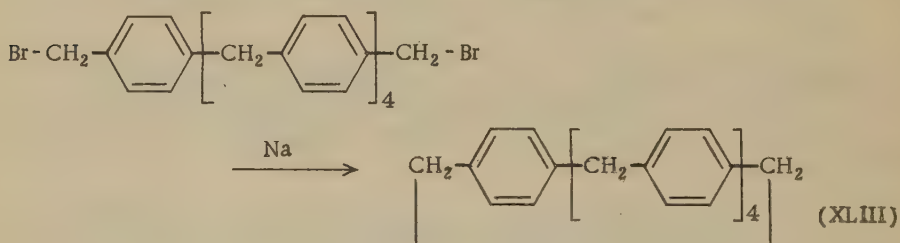
Die Reaktion des Carbinols mit Polyphosphorsäure lieferte ein uneinheitliches Polymerisat. Ein ähnliches negatives Resultat zeitigte der Umsatz mit Bortrifluorid in Schwefelkohlenstoff. Die erwartete Cyclisierung sollte im Sinne der Gleichung (XLII) ablaufen.



Schliesslich wurde die Chlormethylverbindung zum Zwecke einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit Aluminiumbromid in grosser Verdünnung umgesetzt. Die Aufarbeitung lieferte neben unlöslichen, festen Polymerisationsprodukten eine kleine Menge sirupöser, nicht zur Kristallisation zu bringender Substanz.

5.) Weitere Syntheseveruche

Der Grund für das Scheitern der Ringschlussversuche ist darin zu suchen, dass die Eindeutigkeit des Reaktionsablaufes nicht gewahrt ist. Dieses Kriterium ist bei Friedel-Crafts-Reaktionen nur dann erfüllt, wenn der Katalysator stabile, wenig dissoziabile und unlösliche Komplexe mit dem umzusetzenden Stoff bildet, der auf diese Weise weiteren Reaktionen an anderen aktiven Benzolkernen des Endproduktes entzogen wird. Wie das Auftreten grosser Mengen Polymerisat zeigt, waren diese Forderungen offenbar nicht erfüllt. Die geforderten Bedingungen würden sich durch Anwendung einer Wurtz'schen Synthese etwa auf das 4,4''''-Di(brommethyl)-quinqui-p-benzyl (XLIII) oder einer Benzoin-Addition auf den Quinqui-p-benzyl-dialdehyd-4,4'''' verwirklichen (XLIV) lassen.



Es war jedoch trotz vieler Versuche, die im experimentellen Teil eingehend beschrieben sind, nicht möglich, die entsprechenden Ausgangsprodukte herzustellen.

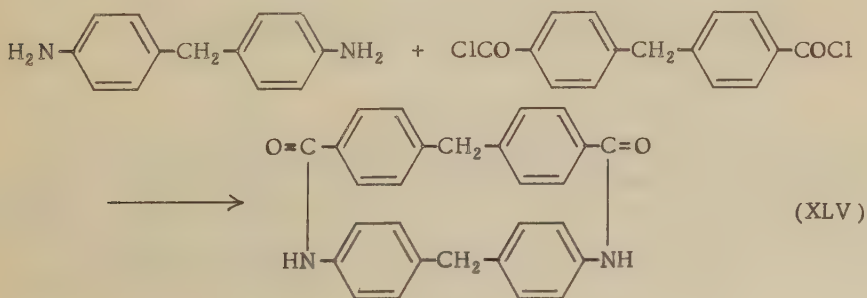
III. Darstellung von cyclischen Dicarbonsäurediamiden

Eine andere Reaktion, die die Eindeutigkeit des Reaktionsablaufes gewährleistet, ist die (von H. STETTER u. J. MARX (Lit. 19) in der aliphatischen Reihe bearbeitete) Bildung von cyclischen Dicarbonsäurediamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden. Es handelt sich hier um eine Reaktion, die bei Anwendung des Verdünnungsprinzips wegen ihrer grossen Geschwindigkeit und ihrer Eindeutigkeit in guter Ausbeute zu Ringverbindungen führt, sofern nicht gewisse Effekte wie die PITZER-Spannung, die Senkung des Entropiespiegels oder die Aufhebung von Mesomeriebeziehungen die Bildungstendenz beeinträchtigen.

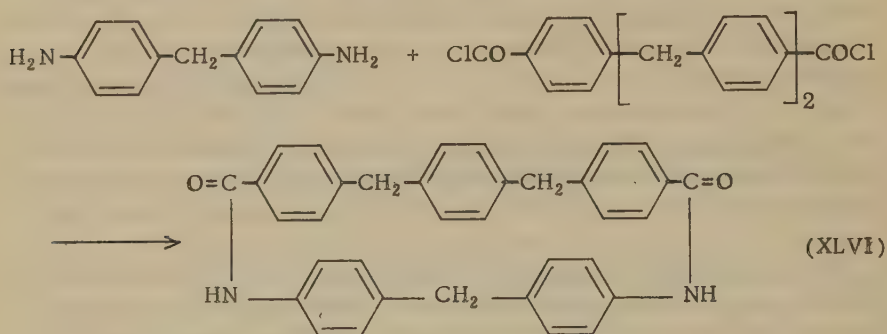
Die bei den Cyclisierungsversuchen (vgl. unter 4) verwendete Quinqui-*p*-benzylcarbonsäure und ihre Derivate enthalten fünf Benzolkkerne, die schon bei Annäherung der Reaktionszentren ihre Rotation einstellen müssten. Dies wäre gleichbedeutend mit einem beträchtlichen Entropieverlust. Ferner würde die Mesomerie der Carboxylgruppe oder — bei Anwendung des Säurechlorids — die der Säurechloridgruppe mit dem benachbarten Benzolkern aufgehoben, da der Ringschluss mit einer Drehung der Carbonylgruppe gegen den Benzolkern verbunden ist, so dass die Ebenen der beiden Gruppen im fertigen Ring aufeinander senkrecht stünden.

Um zu prüfen, ob sich diese Effekte merklich auf die Ausbeute auswirkten, wurden einige Modellsubstanzen mit vier bzw. fünf Benzolkernen im Molekül auf der Basis der cyclischen Säureamide hergestellt.

Zunächst wurde *p,p'*-Diaminoditan (Lit. 20) mit Ditandicarbonsäure-4,4'-dichlorid (Lit. 21) in der von H. STETTER beschriebenen Cyclisierungsapparatur (Lit. 19) mit den üblichen Konzentrationen und in der üblichen Zeit zur Reaktion gebracht. Vom Cyclisierungsprodukt (XLV) konnten 6.3% isoliert werden.

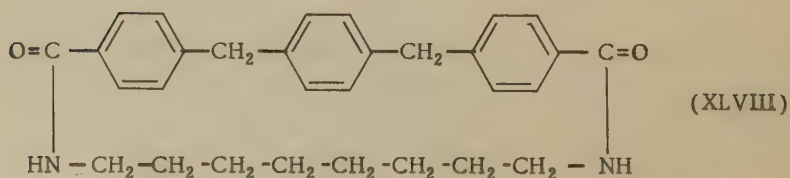
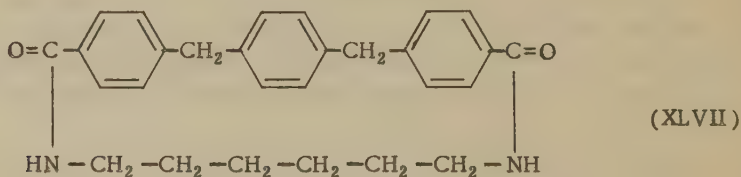


Die Cyclisierung von p-Dibenzylbenzol-dicarbonsäure-4,4''-dichlorid mit p,p'-Diaminoditan (XLVI) lieferte 5.2% Cyclisierungsprodukt.



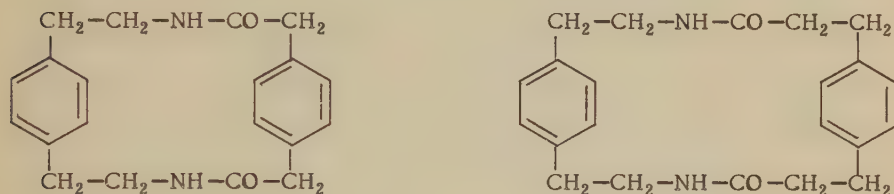
Dieses Ergebnis kann so gedeutet werden, dass die Rotationsaufhebung der Benzolkern Veranlassung zur Verminderung der Ausbeute gibt. Ausserdem dürfte die Mesomerieaufhebung der Lactamgruppen mit den Benzolkernen und ihre erzwungene cis-Stellung eine gewisse Rolle spielen. Es wurden schliesslich aliphatische Diamine zur Überbrückung der p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4'' herangezogen. In den so entstandenen Ringen können die Benzolkern, wie am Kalottenmodell ersichtlich ist, schwingen bzw. vollkommen durchschwingen (rotieren).

Die Cyclisierung der genannten Dicarbonsäure mit Hexamethyldiamin lieferte in 35% Ausbeute das ringförmige Diamid (XLVII). Die mit Oktamethyldiamin ergab das cyclische Produkt in 70% Ausbeute (XLVIII).



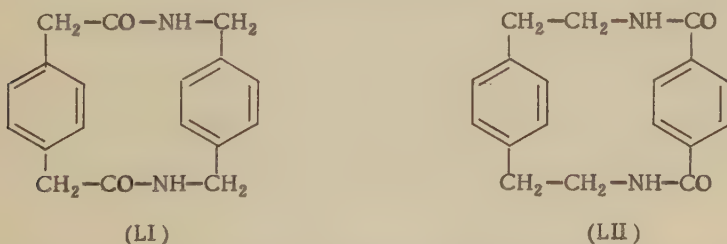
Diese Befunde scheinen wieder darauf hinzudeuten, dass die Ausbeute mit zunehmender Beweglichkeit der Kerne ansteigt.

Um den Sachverhalt an weiterem experimentellem Material zu stützen, wurde ein übersichtlicheres Modell mit nur zwei Benzolkernen herangezogen. Die beiden Benzolkerne sind in p-Stellung mit Hilfe von zwei Ketten verbunden z. B. (II).



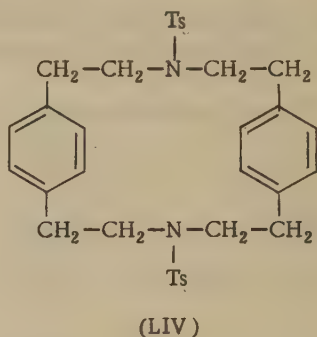
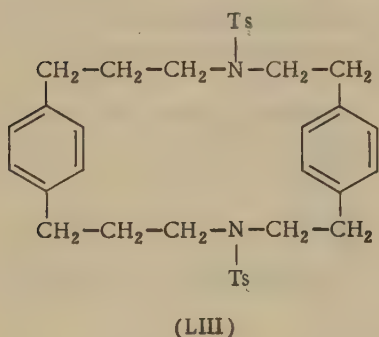
Die Länge der Ketten wird variiert. Zunächst wurde p-Phenylen- β, β' -dipropionsäure (Lit. 22) in Form ihres Dichlorids mit p-Phenylen- β, β' -diäthylamin (Lit. 23) in der Cyclisierungsapparatur umgesetzt. Die Ausbeute an cyclischer Verbindung betrug 58% (L).

Die Verbindung mit kürzerer Kette (II) entstand aus p-Phenylen-diessigsäuredichlorid (Lit. 24) und p-Phenylen- β, β' -diäthylamin in 54% Ausbeute. Bei nochmaliger Verkürzung der Kette sank die Ausbeute auf 30%. Dieses Diimid wurde aus p-Xylylen-diamin (Lit. 25) und p-Phenylendiessigsäuredichlorid erhalten (LI).



Bei nochmaliger Verkürzung erhält man kein cyclisches Produkt mehr. Die Umsetzung von p-Xylylendiamin und Terephthalylchlorid lieferte nur noch Polykondensat. Ebenso konnte beim Versuch, ein Isomeres der Verbindung (LI) aus Terephthalylchlorid und p-Phenylendiäthylamin zu cyclisieren, kein cyclisches Produkt gefasst werden (LII).

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass von den cyclischen Diamiden (IL) und (L) durch Reduktion mit Lithiumalanat die entsprechenden Diimine und daraus ihre Ditosylverbindungen hergestellt wurden (LIII u. LIV)



Die Ergebnisse an diesem einfachen Modell lassen sich wieder dahingehend auslegen, dass mit zunehmender Annäherung der Benzolkerne und der damit verbundenen zunehmenden Einschränkung ihrer Beweglichkeit die Ausbeute bei der Ringschlussreaktion abfällt. Bei dieser vereinfachten Betrachtung wurde allerdings wieder die Konfiguration der Lactamgruppen vernachlässigt. In den zuletzt betrachteten Ringen können sie weitgehend trans-Konfiguration annehmen und mit der Beweglichkeit der Benzolkerne in Konkurrenz treten.

EXPERIMENTELLER TEIL

1.) Versuch zur Darstellung von p,p''-Dibenzyl-terephthalophenon

Ausgangsprodukte: Terephthalylchlorid wurde aus Terephthalsäure (Lit. 15) mit Phosphorpentachlorid (Lit. 26) hergestellt. — 5 g Terephthalylchlorid in 20 ml Diphenylmethan wurden zu einer Suspension von 7 g Aluminiumchlorid in 12 ml Diphenylmethan getropft. Anschliessend wurde eine Stunde auf 50 bis 60° im Wasserbad erwärmt. Das Gemisch wurde mit Eis, Wasser und Salzsäure zersetzt. Der Rückstand wurde nach Abscheidung des Wassers in Benzol aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rest im Vakuum zusammen mit dem überschüssigen Diphenylmethan entfernt. Es war eine teerige Masse zurückgeblieben, die in Benzol, Toluol, Dimethylformamid, Dioxan löslich, dagegen fast unlöslich war in Ameisensäure, besser in Essigsäure, wenig in Äthanol und Aceton. Aus allen Lösungsmitteln kamen nur teerige Massen wieder heraus. Ein Teil wurde zur Entfernung von eventuell vorhandener Terephthalsäure mit Natronlauge gekocht und zur Entfernung anhaftenden Diphenylmethans mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wurden die Lösungs- und Kristallisationsversuche ohne Erfolg wiederholt. Es resultierten lediglich teerige Massen.

2.) Versuch zur Darstellung des 4,4''-Dibenzoyl-p-dibenzylbenzols

In einem Modellversuch wurde zunächst p,p'-Dibenzoylditan nach G. WITTIG (Lit. 9) hergestellt, allerdings nicht wie dort angegeben ohne Lösungsmittel, sondern in Tetrachloräthan einmal bei Zimmertemperatur und in einem zweiten Versuch bei 100°. Beide Male wurde das von den Autoren beschriebene p,p'-Dibenzoylditan durch Umkristallisieren aus Essigsäure-Wasser-Gemisch (1:2 Volumenteile) und anschliessend aus Benzol-Ligroin (1:2 Volumenteile) vom Fp. 147-148° erhalten. Ein Teil der gereinigten Substanz wurde nach F. KLAGES (Lit. 8) mit Hydrazinhydrat reduziert zu Quater-p-benzyl (Fp. 90-91°; Ausbeute 41 %).

Für den eigentlichen Versuch zur Darstellung des 4,4''-Dibenzoyl-p-dibenzylbenzols wurde das Ausgangsmaterial p-Dibenzylbenzol benötigt, das über Terephthalsäurechlorid aus Terephthalophenon (Lit. 13) durch Reduktion mit Hydrazinhydrat (Lit. 8) hergestellt worden war.

8.5 g Aluminiumchlorid wurden in 10 ml Tetrachloräthan suspendiert und 7.1 ml Benzoylchlorid in 20 ml Tetrachloräthan langsam unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Dann wurden ohne Kühlung 5 g p-Dibenzylbenzol in 20 ml Tetrachloräthan tropfenweise zugegeben, langsam auf 100° gebracht und drei

Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand mit Natronlauge ausgekocht. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wurde der Rückstand in 200 ml Essigsäure gelöst, mit Aktivkohle gekocht, mit 350 ml Essigsäure nach Filtrieren verdünnt und durch Zugabe von Wasser langsam gefällt. 3.5 g gefälltes Material konnten gewonnen werden, das sich nach Trocknen auf Ton als amorph erwies und sich mit Dimethylformamid, Benzol, Toluol, Dioxan, Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Ameisen- und Essigsäure nicht zur Kristallisation bringen liess.

In einem zweiten Versuch wurde das aus Essigsäure umgefällte Produkt (4 g) mit 2.5 ml 85proz. Hydrazinhydrat, 3.5 g Ätznatron in 30 ml Diäthylenglykol reduziert. Auch hier wurden nicht zur Kristallisation zu bringende, teerige Massen erhalten.

3.) Quinqui-p-benzyl aus Quinqui-p-benzoyl

Das Quinquibenzoyl wurde nach C.F. KOELSCH (Lit. 1) über Terephthalylchlorid, p,p''-Dimethylterephthalophenon, Terephthalophenondicarbonsäure-4,4'' und deren Chlorid hergestellt.

Das Quinquibenzoyl wurde dann reduziert:

11.7 g Quinquibenzoyl wurden mit 14 ml Hydrazinhydrat acht Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurden 25 g Ätznatron vorsichtig zugegeben und nochmals acht Stunden unter Rückfluss im Sieden gehalten. Das Gemisch wurde in ein Liter kaltes Wasser gegossen, abgesaugt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und anschliessend aus n-Propanol umkristallisiert. Ausbeute 8.3 g (79%; Fp. 125-126°).

Quinqui-p-benzyl ist eine farb- und geruchlose, kristallisierte Substanz, die sich in Benzol, Toluol, Tetrachloräthan, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, wenig in Methanol und Äthanol löst.

Analyse	ber.	93.11% C;	6.89% H
	gef.	93.32% C;	7.02% H

4.) Versuch zur Darstellung des Sexi-p-benzyls

Nach C.F. KOELSCH u. C.E. BRYAN (Lit. 1) wurde das Quater-p-benzoyldicarbonsäuredichlorid-4,4''' — über p-p'-Dimethylbenzophenon, Benzophenondicarbonsäure-4,4', deren Chlorid und p,p'''-Dimethylquater-p-benzoyl — hergestellt. Wie schon die Verfasser angeben, scheint das Chlorid nicht rein darstellbar zu sein. Trotzdem wurde versucht, das Chlorid mit Benzol und Aluminium-

chlorid umzusetzen. Es resultierte ein Stoff, der sich aus Dimethylformamid nur sehr schlecht umkristallisieren liess und der nach zweimaligem Umkristallisieren unscharf zwischen 280 und 300° schmolz. Versuchsweise wurde diese Substanz mit Hydrazinhydrat reduziert. Das Reduktionsprodukt lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Propanol bei der Analyse einen um ein Prozent zu tiefen Kohlenstoffwert.

5.) Synthese des 4,4'-Bis-(p-benzophenoncarbonyl)-ditans

Aus 30 g Benzophenoncarbonsäure-4 und 200 ml Thionylchlorid wurde zunächst das Chlorid (Lit. 27) hergestellt. Dieses wurde in 80 ml Tetrachloräthap aufgenommen und zu einer Suspension von 36 g Aluminiumchlorid in 20 ml Tetrachloräthap schnell zugetropft. Schliesslich wurden noch 8 g Diphenylmethan in 30 ml Tetrachloräthap in einem Guss zugesetzt und eine Stunde auf 60° und vier Stunden auf 100° erhitzt. 150 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure zersetzten den Aluminiumchloridkomplex und eine Wasserdampfdestillation entfernte das Lösungsmittel. Der schwarze, ölige Rückstand wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und gründlich mit 200 ml 2n Natronlauge ausgekocht, danach wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid unter Zusatz von viel Aktivkohle erhielt man ein fast farbloses Produkt vom unscharfen Schmelzpunkt 235-250° in einer Ausbeute von 47%. 8.9 g Benzophenoncarbonsäure wurden aus der Natronlauge durch Fallen mit Salzsäure zurückgewonnen. Das 4,4'-Bis-(p-benzophenoncarbonyl)-ditan stellt eine in reinem Zustande farblose Verbindung dar. Sie ist löslich in Dimethylformamid, Nitrobenzol, Diäthylenglykol, wenig löslich in Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse	ber.	84.32% C	4.82% H
	gef.	84.38% C	4.79% H

In einem Versuch ganz ohne Lösungsmittel verkohlte das Gemisch.

6.) Reduktion zum Sexi-p-benzyl

14 g 4,4'-Bis-(p-benzophenoncarbonyl)-ditan, 500 ml Diäthylenglykol und 15 ml Hydrazinhydrat kochten acht Stunden unter Rückfluss. Dann wurden 25 g Äthnatron zugesetzt und nochmals acht Stunden unter Rückfluss im Sieden gehalten, noch heiss in 1 Liter Wasser gegossen, nach einer Stunde abgesaugt und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Die Substanz kristallisierte einmal aus i-Amylalkohol unter Zusatz von Kohle. Die Ausbeute betrug 10.5 g (83%).

Der Schmelzpunkt liegt bei 154-155°. Sexibenzyl bildet farblose, geruchlose und blättchenförmige Kristalle, die in Schwefelkohlenstoff, Tetrachloräthan, Toluol und Benzol löslich sind, sich in Methanol und Äthanol sehr wenig, in Propanol und Amylalkohol in zunehmendem Masse lösen.

Analyse	ber.	93.14 % C	6.86 % H
	gef.	93.11 % C	6.92 % H

7.) Darstellung des Sexi-p-benzoyls und dessen Reduktion zum Sexi-p-benzyl

In einem Vorversuch wurde 4,4'-Bis-(p-benzophenoncarbonyl)-ditan mit der stöchiometrischen Menge Selenioxyd (Lit. 28) in Nitrobenzol bei 200° oxydiert. Man erhielt nach einmaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid eine unscharf zwischen 240 bis 280 Grad schmelzende, farblose, kristallisierte Substanz. Durch Oxydation mit einem Überschuss an Chromtrioxyd konnte jedoch die gewünschte Verbindung erhalten werden: 1.4 g 4,4'-Bis-(p-benzophenoncarbonyl)-ditan wurden in 300 ml siedendem Eisessig gelöst, 2.5 g Chromtrioxyd zugefügt und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde durch eine Glasfritte abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Nach Auskochen mit 300 ml Eisessig, Absaugen und Waschen mit Methanol, und Trocknen im Trockenschrank bei 110° kristallisierte die Substanz zweimal aus Nitrobenzol. Zur Vertreibung des Nitrobenzols wurde zweimal mit Methanol gewaschen, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Die Ausbeute betrug 1.1 g (77%). Das erhaltene p-Sexibenzoyl schmolz bei 318-320° unter Braunfärbung. Die Verbindung stellt ein farbloses, mikrokristallines Pulver dar und löst sich in Nitrobenzol, nur wenig in Dimethylformamid und Pyridin und ist in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

Analyse	ber.	82.26 % C	4.38 % H
	gef.	81.96 % C	4.43 % H

Eine Reduktion von Sexi-p-benzoyl mit Hydrazinhydrat lieferte das erwartete Sexibenzyl: 0.7 g Sexibenzoyl, 2.5 ml Hydrazinhydrat in 50 ml Diäthylenglykol kochten acht Stunden am Rückfluss. Nach Zusatz von 2.5 g Ätznatron wurde nochmals acht Stunden im Sieden gehalten und dann in 300 ml Wasser gegossen. Nach Absaugen und Trocknen im Trockenschrank kristallisierte die Verbindung einmal aus i-Amylalkohol unter Zusatz von Aktivkohle. Sie schmolz bei 154-155° und war, wie der Schmelzpunkt auswies, das erwartete Sexi-p-benzyl.

8.) Modellversuche für den Ringschluss

Darstellung von p,p'-Dimethylditan: 50 ml wasserfreies Toluol wurden unter ständigem Rühren und Eiskühlung durch Überleiten von Bortrifluorid mit diesem gesättigt und eine Lösung von 10 g Methylal (Lit. 29) (Azeotrop mit 7.8% Methanol) in 50 ml Toluol zugetropft. Nach drei Stunden Rühren und weiterem Einleiten von Borfluorid bis zur Sättigung wurde mit Natriumacetatlösung zersetzt. Die Toluolschicht wurde abgetrennt und mit wasserfreier Soda und Calciumchlorid behandelt. Zunächst destillierte das Toluol ab und anschliessend der Rückstand bei 280 bis 300°. Die Ausbeute betrug 11 g (46%). Eine Probe der Substanz wurde aus Methanol ausgefroren und zeigte dann ein Schmelzgleichgewicht von 23°. Ausser dem Dimethylditan hatte sich ein höherpolymeres Produkt gebildet, das teils bei noch höherer Temperatur (300-360°) übergang, teils im Kolben als hellgelbe, zähe Flüssigkeit zurückblieb. Der gleiche Versuch in Methanol mit äquivalenten Mengen Toluol und Methylal lieferte nur eine Ausbeute von 38%.

Ein anderer Versuch, aus Toluol und Phosgen in Schwefelkohlenstoff unter Verwendung von Zinntetrachlorid als Katalysator das p-Ditolylketon herzustellen, schlug fehl.

9.) Ringschlussversuche am Quinqui-p-benzyl

a) Unter Verwendung von Phosgen.

3 g Quinquebenzyl in 80 ml Schwefelkohlenstoff wurden mit 1.8 g Aluminiumchlorid versetzt. Dazu tropften unter Rühren 27 ml Schwefelkohlenstoff, die 0.68 g Phosgen gelöst enthielten. Nach 21stündigem Rühren bei Zimmertemperatur zersetzten 40 ml konz. Salzsäure das Reaktionsgemisch. Anschliessend destillierte der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand (3 g) wurde im Vakuum getrocknet, mit Methanol und dann mit Toluol ausgekocht. Der bräunlich-gelbe Rückstand verkohlte beim Erhitzen auf dem Spatel ohne zu schmelzen und war in Benzol, Toluol, Methanol, Äthanol, n-Propanol, i-Amylalkohol, Nitrobenzol, Ligroin, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Ameisensäure, Eisessig, Dioxan und Pyridin vollständig unlöslich. Der methanolische Auszug lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels eine ölige Flüssigkeit. Die in Toluol löslichen Anteile wurden nach Abdampfen des Lösungsmittels aus n-Propanol unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Nach längerem Stehen kristallisierte eine bei 120° unscharf schmelzende Substanz (Ausgangsmaterial) aus.

b) Unter Verwendung von Methylal

1 g Quinque-p-benzyl wurde in der Siedehitze durch starkes Rühren in 30 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen wurden 0.22 ml Methylal zugesetzt

und unter Eiskühlung Bortrifluorid bis zur Sättigung unter Rühren übergeleitet. Nach Stehen über Nacht wurde das braune Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, abgesaugt und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde mit Propanol ausgekocht und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Aus dem Propanol schied sich schmelzpunktreine Ausgangssubstanz ab (0.6 g). Der unlösliche Rückstand konnte auch in Benzol, Nitrobenzol, Eisessig, *p,p'*-Dimethylditan, Phenol, Diäthylenglykol, Dimethylformamid, Ligroin und Pyridin nicht in Lösung gebracht werden.

Der gleiche Versuch wurde auch in Schwefelkohlenstoff, der das Quinquibenzyl homogen löst, durchgeführt. Er zeitigte genau das gleiche negative Ergebnis wie der vorige Versuch.

10.) Ringschlussversuche am Sexi-p-benzyl

a) Unter Verwendung von Phosgen

3 g Sexibenzyl wurden in 80 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und 1.5 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Dann tropften 0.65 g Phosgen in 27 ml Schwefelkohlenstoff hinzu. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur zersetzten 40 ml konz. Salzsäure das Reaktionsgemisch. Anschliessend destillierte der Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wurde abgesaugt. Er trocknete im Vakuum über konz. Schwefelsäure. Ein toluolischer Auszug lieferte etwas ölige Substanz. Der mit Toluol ausgezogene gelb-braune Anteil war in sämtlichen angewendeten Lösungsmitteln (die gleichen wie unter 9a) vollkommen unlöslich. Er verkohlte beim Erhitzen auf dem Spatel.

b) Unter Verwendung von Methylal

Eine Lösung von 3 g Sexibenzyl und 0.5 ml Methylal in 100 ml Schwefelkohlenstoff wurde mit Bortrifluorid gesättigt. Es bildete sich innerhalb einer zweistündigen Reaktionszeit ein dunkler, fast schwarzer Niederschlag. Nach Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Rohausbeute: 3.1 g. Die trockene Substanz wurde mit *i*-Amylalkohol ausgekocht. 0.3 g unlöslicher Rückstand blieben zurück. Aus dem Amylalkohol schieden sich 2.5 g Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 151-153° ab.

11.) Versuche zur Acylierung des Ditancarbonsäure-4-äthylesters

a) Die Ausgangsprodukte *p*-Benzylbenzoylchlorid und *p*-Benzyl-benzoesäure-äthylester wurden über *p*-Methylbenzophenon (Lit. 30), Benzophenoncarbonsäure-4 (Lit. 31) und *p*-Benzylbenzoesäure hergestellt. Letzte wurde aus Benzophenon-

carbonsäure-4 erstmalig durch Reduktion nach Wolff und Kishner in der bekannten Abänderung von Huang-Minlon gewonnen (Fp. 156-157. 5°; Ausbeute 84% nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol).

Das Chlorid der p-Benzylbenzoesäure entstand aus der freien Säure mit Thionylchlorid (Lit. 32) (Kp. 150-152°/1 mm; Ausbeute 81%). Der Äthylester der p-Benzylbenzoesäure war bisher nicht bekannt. Er wurde in der üblichen Weise mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure in einer Ausbeute von 84% hergestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 11-12°. Der vergleichsweise hergestellte Methylester (Ausbeute 83%; Kp. 135/2 mm Hg) schmolz bei 21°.

b) 34.2 g Aluminiumchlorid in 100 ml Tetrachloräthan wurden durch Eiswasserkühlung auf 0° gebracht, 32.2 g p-Benzylbenzoesäureäthylester zugegeben und 30 g p-Benzylbenzoylchlorid in 30 ml Tetrachloräthan unter starkem Rühren zugegotropft. Das Gemisch stand über Nacht und wurde dann mit 100 g Eis, 100 ml Wasser und 40 ml konzentrierter Salzsäure zersetzt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit je 50 ml Äther extrahiert, die ätherischen Auszüge zusammen mit der Tetrachloräthanlösung über Calciumchlorid getrocknet und zunächst der Äther bei gewöhnlichem Druck, schliesslich das Tetrachloräthan im Vakuum abdestilliert. Bei höherer Temperatur gingen anschliessend 37.5 g farbloses Öl über, das sich nach Verseifen mit Natronlauge als Gemisch der Ausgangsstoffe erwies. Der teerige, dunkelbraune Destillationsrückstand war durch viele Schmierer verunreinigtes Ausgangsmaterial (p-Benzylbenzoesäure) wie Umfällen aus Natronlauge mit Salzsäure und der Schmelzpunkt von 146° zeigte.

c) Zu 25 g Aluminiumchlorid, die in 25 ml Tetrachloräthan durch starkes Rühren suspendiert waren, tropften unter Wasserkühlung 16.2 g p-Benzylbenzoesäureäthylester. Anschliessend wurden 7 ml Benzoylchlorid tropfenweise zugefügt und sechs Stunden auf 60° erwärmt (Wasserbad). Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser und Salzsäure zersetzt und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt und nach Trocknen mit Calciumchlorid der Äther abdestilliert. Der so gewonnene Rückstand wurde in methanolischer Natronlauge verseift und nach Abdampfen des Methanols und Lösen in Wasser mit Salzsäure ausgefällt. Es resultierte eine braunschwarze, knetgummiartige Masse, die nach Ausfällen aus Methanol mit Wasser ein gelbes Kristallinat ergab, das unscharf bei 154-158° schmolz. Es handelte sich offenbar um etwas verunreinigte Benzylbenzoesäure.

12.) Versuche zur Acylierung der Ditancarsäure-4

10 g Ditancarsäure-4 wurden in 60 ml Tetrachloräthan warm gelöst und 15 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung

aufgehört hatte, wurden 5.5 ml Benzoylchlorid zugefügt und 3 Stunden auf 100° gehalten. Dann wurde wie üblich mit Wasser und Salzsäure zersetzt, das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert, der ölige Rückstand in Natronlauge aufgenommen, mit Kohle gekocht, filtriert und mit Salzsäure ausgefällt. Die Fällung war ölig und nicht zur Kristallisation zu bringen.

Der gleiche Versuch wurde mit dem Chlorid der Terephthalophenon-carbonsäure-4 einmal in Tetrachloräthan und in einer Aluminiumchlorid-Schmelze (16.5 Mol % KCl, 20 Mol % NaCl und 63.5 Mol % AlCl_3 ; Fp. 89°) gemacht. Auch diese Versuche verliefen negativ.

13.) Versuche zur halbseitigen Acylierung des Diphenylmethans nach Friedel-Crafts

40 g Aluminiumchlorid in 30 ml Tetrachloräthan wurden mit 19 g Diphenylmethan in 50 ml Tetrachloräthan versetzt und auf 40° gebracht. Unter Rühren tropften innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden Benzophenoncarbonsäure-4-chlorid (aus 27 g Ditantronsäure-4 und Thionylchlorid hergestellt) in 80 ml Tetrachloräthan zu. Unter weiterem Rühren wurde innerhalb 4 Stunden auf 80° erwärmt, wie üblich mit Wasser und Salzsäure zersetzt und das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde in 500 ml Eisessig aufgenommen, mit Kohle behandelt und durch Zusatz von Wasser fraktioniert ausgefällt. Der nach einer Vorfällung ausgefällte hellere Anteil wurde zweimal aus Petroläther und dreimal aus Ameisensäure umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war unscharf und lag in der Nähe des Terephthalophenons (161°) bei ca. 159° (etwas unscharf). Ein Teil der Substanz wurde nach WOLFF-KISHNER reduziert. Jedoch war auch bei diesem reduzierten Produkt der Schmelzpunkt unscharf. Er lag unterhalb 70°, während der des zu erwartenden Quater-p-benzyls bei 91.5° liegt.

In einem zweiten Versuch wurde die stöchiometrische Menge Aluminiumchlorid (31.6 g, kein Überschuss wie oben) zum geschmolzenen Säurechlorid gegeben, leicht auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und in 170 ml Tetrachloräthan aufgenommen. Die Lösung tropfte zu 20 g Diphenylmethan in 50 ml Tetrachloräthan bei 40° innerhalb vier Stunden unter Rühren. Dann wurde drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten und wie oben aufgearbeitet. Es resultierte das gleiche Produkt wie in obigem Versuch.

Ein dritter Versuch bei Zimmertemperatur verlief ebenfalls negativ. Hier hatte nur eine geringe Umsetzung stattgefunden.

14.) Darstellung des p-Bromdiphenylmethans

50 g p-Brombenzophenon (Lit. 18) (Fp. 80°; zweimal aus Methanol) wurden 8 Stunden mit 25 ml Hydrazinhydrat (85proz.) in 300 ml Diäthylenglykol am Rückfluss gekocht. In der Mischung stellte sich eine Temperatur von 155° ein. Das gebildete Hydrazon wurde durch Zugabe von 20 g Ätznatron in kleinen Anteilen zerstört. Zur Vervollständigung der Reaktion kochte das Gemisch anschließend 12 Stunden.

Nach dem Abkühlen wurde mit 60 ml konz. Salzsäure schwach angesäuert, erneut auf Zimmertemperatur gebracht, 250 ml Wasser zugesetzt und dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit 100 ml 2n Natronlauge und anschließend zweimal mit je 100 ml Wasser durchgeschüttelt. Der Ätherauszug trocknete über Calciumchlorid. Der Äther destillierte auf dem Wasserbad und anschließend der Rückstand im Vakuum bei 116-117° (0.5 Hg/mm) über. Ausbeute 39.5 g (86% der Theorie). Schmelzgleichgewicht: 16-17°. Farbloses Öl. Geruch ähnlich Diphenylmethan. Zur weiteren Reinigung wurden 150 g des Produktes in 1000 ml Ligroin (Kp. 80-110°) aufgenommen und zehnmal mit je 20 ml konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die Säure wurde durch Ausschütteln mit 100 ml Wasser, zweimal mit je 100 ml 2n Natronlauge und viermal mit je 100 ml Wasser beseitigt, und die Ligroinlösung über Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Ligroins gewonnene Produkt wurde nochmals im Vakuum destilliert.

15.) Darstellung der p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4'' und ihres Diäthylesters

55 g Terephthalophenondicarbonsäure-4,4'' (Lit. 1), 1.5 l Diäthylenglykol und 45 ml Hydrazinhydrat wurden 16 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von 90 g Ätznatron wurde abgeraucht, bis die Flüssigkeitstemperatur 200° erreicht hatte und 21 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit 2 l Wasser verdünnt, auf 95° gebracht und mit 210 ml konz. Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit 3 l destilliertem Wasser gewaschen. Die Säure trocknete bei 140°. Ausbeute 50 g (98%) Fp. 335-337°. Schwer löslich in Eisessig und Dioxan, löslich in Nitrobenzol, sehr leicht löslich in Dimethylformamid und Pyridin, sublimiert ab ca. 280°.

Analyse	ber.	76.28 % C	5.24 % H
	gef.	76.57 % C	5.14 % H

Diäthylester: 39.5 g der oben dargestellten Dicarbonsäure wurden in 350 ml Thionylchlorid unter Zusatz von zwei Tropfen Pyridin in der Siedehitze gelöst.

Das Thionylchlorid wurde wie üblich entfernt und der Rückstand mit 500 ml käuflichem, absolutem Alkohol bis zur klaren Lösung unter Rückfluss gekocht, die Lösung mit Kohle aufgeköcht und filtriert. Beim Abkühlen kristallisierte der Ester in farblosen Kristallen aus. Eine kleine Probe des Dichlorids wurde aus Ligroin umkristallisiert Fp. 121°. Ausbeute an Diäthylester 34.5 g oder 75% der Theorie. Zum Umkristallisieren eignet sich Ligroin (80-110°). Fp. 118-119°.

Analyse	ber.	77.58 % C	6.51 % H
	gef.	77.72 % C	6.70 % H

16.) Darstellung des p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4''-halbesters und dessen Chlorid

60 g Diäthylester wurden in 600 ml Dioxan bei Zimmertemperatur gelöst. Unter Rühren tropfte innerhalb drei Stunden eine Mischung von 8.4 g Ätzkali in wenig Wasser und 200 ml Alkohol zu. Als die erste Trübung auftrat, wurde auf 40° gebracht und zwei Stunden unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde über Nacht bei Zimmertemperatur weiter gerührt und anschliessend das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand trocknete auf dem Dampfbad und wurde fein zerkleinert. Der unumgesetzte Diäthylester wurde durch zweimaliges Auskochen mit je 200 ml Benzol entfernt. Der Rückstand (ca. 35 g) wurde nach erneutem Pulverisieren im Heissdampfextraktor mit 1700 ml Alkohol 60 Stunden extrahiert. Die Extraktionslösung wurde noch heiss mit alkoholischer Salzsäure (40 ml konz. Salzsäure und 100 ml Alkohol) auf p_H 2 gebracht und heiss durchgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. wurde der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und i. V. über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das Produkt wurde mit 500 ml Benzol ausgekocht und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Dieser wurde mit 300 ml siedendem Benzol gewaschen. Es kristallisierten farblose Kristalle vom Fp. 184-185°. Ausbeute 23%, 13 g.

Analyse	ber.	77.01 % C	5.92 % H
	gef.	76.66 % C	6.01 % H

Halbesterchlorid: Aus dem Halbester wurde mit Thionylchlorid das Halbesterchlorid hergestellt. Nach Umkristallisieren aus Ligroin (80-110°) schmolz es bei 83°.

17.) Versuch zur Darstellung einer fünfkernigen Carbonsäure mit Hilfe einer Grignard-Synthese

0.77 g Magnesiumspäne wurden nach Anätzen mit Jod in einer unter Stickstoff stehenden Apparatur mit 5 ml Äther bedeckt und eine Lösung von 7.1 g

p-Bromdiphenylmethan in 20 ml Äther langsam zugetropft. Ein Luftstrom von 55-65° heizte den Kolben auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Einige Magnesiumfitter blieben ungelöst. Um festzustellen, ob die gewünschte Grignard-Verbindung entstanden war, wurde ein Ansatz mit fester Kohlensäure behandelt. Es konnten 3 g Ditancarbonsäure-4 (Fp. 156°) isoliert werden. Ein zweiter Ansatz wurde mit 3.12 g Cadmiumchlorid versetzt und unter Rühren 45 min. am Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde dieser durch 17 ml frisches Benzol ersetzt und die Mischung unter Rühren gekocht. Dann wurden 10 g Halbesterchlorid in 12 ml Benzol innerhalb 10 min zugegeben und 1 Stunde unter Rückfluss im Sieden gehalten. Nach Abkühlen zersetzten 20 ml Wasser und 5 ml Schwefelsäure das Reaktionsgemisch. Aus der benzolischen Phase konnte nach Verestern mit Äthanol lediglich der Diäthylester der Dibenzylbenzoldicarbon-säure-4,4'' (Fp. 118-119°) als einziges einheitliches Produkt isoliert werden.

18.) Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von p-Methylbenzophenon

Im 1-Ltr. -Drehalskolben (mit Rühren, Tropftrichter und Chlorcalciumrohr) wurden zu 200 g Aluminiumchlorid und 460 ml Toluol 166 ml Benzoylchlorid in 160 ml Toluol innerhalb 1 Stunde zugetropft. Während dieser Zeit wurde mit Eiswasser gekühlt und kräftig gerührt. Anschliessend wurde 2 Stunden auf 60° gehalten. Das Gemisch wurde auf 560 g Eis gegossen, mit 100 ml konz. Salzsäure versetzt und 60 min stark turbiniert. Die klaren Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und die toluolische Phase destilliert. Das Methylbenzophenon ging bei 177-181° (15 mm Hg) über. Zur Trennung vom o-Isomeren wurde in 250 ml Petroläther (40-80°) aufgenommen und im Eisschrank kristallisiert. Ausbeute 78.5% = 22 g. Fp. 55-57°.

19.) Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von Benzophenoncarbonsäure-4

100 g p-Methylbenzophenon wurden in 500 ml Essigsäure unter Rühren gelöst und mit einem Ölbad auf 120° gebracht. Innerhalb 90 min tropfte eine Mischung von 140 g Chromtrioxyd, 320 ml Wasser, 500 ml Essigsäure und 100 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren hinzu. Nach dem Eintropfen kochte das Gemisch 45 min. Dann wurde in 7 l kaltes Wasser gegossen, die ausgefallene Säure in einer 3-Ltr.-Nutsche abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Zum Umfällen wurde in Natronlauge (800 ml Wasser und 30 g Ätznatron) aufgenommen, kurz aufgekocht, auf +10° abgekühlt und abgesaugt. Der Rückstand wurde verworfen, während das Filtrat mit kaltem Wasser auf 7 l verdünnt und die Säure mit 200 ml konz. Salzsäure gefällt wurde. Nach dem Absaugen trocknete die Substanz im Trockenschrank bei 120°. Sie wurde in 900 ml Methanol aufgenommen und umkristallisiert. Das Filtrat wurde auf 100 ml durch Abdestillieren eingeeengt. Es fielen noch etwa 7 g an. Die Gesamtausbeute betrug 83 g oder 72%. Fp. 193-194°.

20.) Darstellung des p-Methylterephthalophenons

60 g Benzophenoncarbonsäure-4 wurden mit 500 ml Thionylchlorid 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rest i. V. auf dem mit Salz gesättigten Wasserbade während einer Stunde entfernt. Das zurückbleibende Benzophenoncarbonsäure-4-chlorid wurde noch heiss in 300 ml absolutem Toluol aufgenommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die toluolische Lösung tropfte innerhalb 50 min unter Rühren auf ein Gemisch von 70 g Aluminiumchlorid und 50 ml Toluol, während der Reaktionskolben mit kaltem Leitungswasser gekühlt wurde. Anschliessend wurde auf dem Wasserbad auf 50° gebracht und 3 Stunden die Temperatur gehalten. Nach Abkühlen des Kolbeninhalts wurden 100 ml konz. Salzsäure und 200 g Eis hinzugegeben und 10 min gerührt. Dann destillierte das Toluol unter Rühren mit Wasserdampf ab. Der kristalline Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit 250 ml 2n Natronlauge 5 min ausgekocht, wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 120° getrocknet. Die rohe Substanz wurde in 350 ml siedendem Eisessig heiss aufgenommen, mit 3 g Aktivkohle 10 min am Rückfluss gekocht und heiss filtriert. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute 64 g oder 80%. Fp. 146°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Methanol, in Äthanol, besser in n-Propanol, gut löslich in Eisessig, Benzol und Toluol, Sublimation bei 138°.

Analyse	gef.	84.08 % C	5.28 % H
	ber.	83.98 % C	5.36 % H

21.) Darstellung der Terephthalophenoncarbonsäure-4

60 g 4-Methylterephthalophenon wurden im 2 Ltr.-Dreihalskolben mit 750 ml Eisessig und 50 g Chromtrioxyd unter Rühren innerhalb 45 min zum Sieden erhitzt und 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurden weitere 50 g Chromtrioxyd hinzugefügt, innerhalb 45 min zum Sieden erhitzt und 12 Stunden im Sieden gehalten. Nach Abkühlen auf 70° wurde abgesaugt. Zunächst wurde mit Eisessig und dann mit zwei Litern Wasser gründlich gewaschen. Die bei 140° getrocknete Substanz wurde in 250 ml Pyridin in der Siedehitze aufgenommen. Es wurde soviel Wasser zugefügt, dass gerade eine Trübung in Form eines feinen Schleiers auftrat (17-19 ml). Dann wurden 2.5 g Aktivkohle zugefügt, 10 min gekocht und heiss filtriert. Nach Kristallisieren im Eisschrank wurde abgesaugt, mit Wasser, dann mit 2n Salzsäure bis zur sauren Reaktion und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Ausbeute 48 g = 73%. Fp. 284.5°. Durch Extraktion mit Eisessig erhält man ganz reine Substanz. Gut löslich Pyridin, Dimethylformamid, weniger gut in Xylol, Anisol, besser in Dioxan und Eisessig. Die Säure ist weder

in wässriger noch in alkoholischer Natronlauge merklich löslich. Der Äthylester schmolz bei 151.5-152.5°.

22.) Darstellung von 4-Methylquater-p-benzoyl

70 g Terephthalophenoncarbonsäure-4 wurden in 650 ml Thionylchlorid am Rückfluss gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Das Thionylchlorid destillierte ab und der anhaftende Rest wurde i. V. entfernt. Der Rückstand wurde im Mörser gepulvert, mit 100 g Aluminiumchlorid und 600 ml absolutem Toluol im 2 Ltr. Dreihalskolben verrührt und das Gemisch 2 Stunden im Wasserbad auf 95° erhitzt. Nach Abkühlen wurden unter Rühren 150 ml konz. Salzsäure und 250 ml Eiswasser hinzugegeben. Sofort darauf wurde Wasserdampf eingeleitet, um das überschüssige Toluol überzutreiben. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (bei 150°). Die trockene Substanz wurde mit 1.7 Ltr. Xylol extrahiert und die Lösung zum Kristallisieren in den Eisschrank gestellt. Nach dem Absaugen und Waschen mit frischem Xylol wurde die noch feuchte Substanz in 1.5 Ltr. Xylol in der Siedehitze aufgenommen. Das beim Abkühlen anfallende Kristallsatz wurde mit frischem Xylol und dann mit Methanol gewaschen. Trocknen bei 120°. Ausbeute 65 g = 76%. Fp. 219-220°. Löslich in Xylol, Propanol, Amylalkohol, Eisessig.

Analyse	gef.	82.95 % C	5.03 % H
	ber.	83.13 % C	4.99 % H

23.) Darstellung der Quater-p-benzoylcarbonsäure-4

63 g 4-Methylquater-p-benzoyl wurden im 4 Ltr. -Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer mit 2400 ml Eisessig und 150 g Chromtrioxyd 12 Stunden gekocht. Nach Zusatz von 25 ml konz. Schwefelsäure kochte das Gemisch weitere 5 Stunden. Die heisse Lösung wurde abgesaugt, mit 300 ml Eisessig gewaschen und der Rückstand in 7 Ltr. Wasser aufgeschlämmt. Die abgesaugte Substanz wurde bei 150° getrocknet. Zur Reinigung wurde zweimal mit 1.5 Ltr. Pyridin extrahiert, nach Absaugen sorgfältig mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen und anschliessend bei 150° getrocknet. Ausbeute 51 g oder 75%. Fp. 330-332°. Im Eisessig wenig löslich, löslich in Pyridin, Nitrobenzol, Dimethylformamid und α -Methylnaphthalin. Unlöslich in wässriger oder alkoholischer Natronlauge. Die Carbonsäure lässt sich bei 280-290° (0.015 mm Hg) über kurze Strecken sublimieren.

Analyse	gef.	77.04 % C	4.13 % H
	ber.	77.40 % C	4.17 % H

24.) Darstellung von 4-Methylquinqi-p-benzoyl

51 g Quater-p-benzoylcarbonsäure-4 wurden mit 500 ml Thionylchlorid aus einer Glassinterkerze unter Rühren extrahiert. Das Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rest i. V. entfernt. Der Rückstand wurde fein pulverisiert und zu einer aus 75 g Aluminiumchlorid und 650 ml Toluol durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung bereiteten Lösung langsam hinzugefügt. Dabei wurde kräftig gerührt. Dann wurde im Wasserbad innerhalb 1 Stunde auf 95° gebracht und diese Temperatur 2 Stunden gehalten. Nach Abkühlen wurden 200 ml Wasser und 150 ml konz. Salzsäure hinzugefügt. Das überschüssige Toluol wurde mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde mit viel Wasser gewaschen und über Nacht bei 120° getrocknet. Das Produkt wurde in 700 ml α -Methylnaphthalin in der Hitze gelöst, nach dem Auskristallisieren mit Benzol gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde mit 1.7 Ltr. Xylol und anschließend mit 1 Ltr. Chlorbenzol extraktiv umkristallisiert. Ausbeute: 43.5 g oder 75%. Fp. 285-286°. Löslich in Nitrobenzol, Pyridin, weniger löslich in Dimethylformamid und Chlorbenzol, wenig löslich in Xylol und Eisessig.

Analyse	gef.	82.71 % C	4.73 % H	-
	ber.	82.66 % C	4.76 % H	

Die Analysensubstanz wurde zweimal bei 300° (0.015 mm Hg) sublimiert.

25.) Darstellung der Quinqi-p-benzoylcarbonsäure-4

21.9 g 4-Methylquinqi-p-benzoyl kochten mit 330 g Chromtrioxyd in 3 Ltr. Eisessig über Nacht am Rückfluss unter kräftigem Rühren. Nach kurzem Abkühlen wurden vorsichtig unter Rühren 120 ml konz. Schwefelsäure hinzugegeben und noch 5 Stunden im Sieden gehalten. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in 7 Ltr. Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, der Rückstand mit 3 Ltr. Wasser gewaschen und die feinpulverige Substanz anschliessend getrocknet. Die Säure löst sich sehr schlecht in α -Methylnaphthalin, gut in Chinolin, kommt aber aus letztem mit hellbrauner Farbe heraus. Deshalb wurde auf das Umkristallisieren grösserer Mengen verzichtet. Eine dreimal aus Chinolin umkristallisierte Probe schmolz bei 360°. Die Substanz liess sich bei 350° (0.01 mm Hg) über kurze Strecken unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Ausbeute 20.6 g oder 89%.

Wegen der unangenehmen Löslichkeitseigenschaften wurde auf eine Analyse verzichtet.

26.) Darstellung der Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4

25 g Quinqui-p-benzoylcarbonsäure-4 wurden mit 35 ml Hydrazinhydrat in 500 ml Diäthylenglykol 12 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach kurzem Abkühlen wurden 31 g Ätznatron zugefügt. Bei abgenommenem Rückflusskühler wurde solange abgeraucht, bis die Flüssigkeitstemperatur 200° erreicht hatte. Anschließend wurde 12 Stunden im Sieden gehalten, nach Erkalten mit Wasser auf 1.5 Ltr. verdünnt und abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Xylol wurde die Säure in einer Ausbeute von 85% (19 g) erhalten.

Fp. 221°. Sehr gut löslich in Pyridin, Dimethylformamid, gut löslich in Xylol und Chlorbenzol, wenig löslich in Toluol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Natronlauge.

Analyse	gef. 87.51 % C	6.38 % H
	ber. 87.10 % C	6.27 % H

27.) Versuche zur Darstellung der Sexi-p-benzylcarbonsäure-4

Aus der rohen Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4 (25 g) wurden durch Extraktion mit Thionylchlorid unter Verwendung einer Glassinterkerze in 80 Stunden 20 g unreines Säurechlorid gewonnen. Das Säurechlorid wurde mit einer durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 27 g Aluminiumchlorid und 400 ml Toluol bereiteten Lösung in der unter 24.) beschriebenen Weise umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die resultierende Substanz mit Pyridin extrahiert und das aus der Extraktionslösung auskristallisierende Produkt zweimal aus α -Methylnaphthalin umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung kristallisierte die Substanz noch einmal aus Pyridin und viermal aus Nitrobenzol. Anhaftendes Nitrobenzol wurde durch Auskochen mit Benzol entfernt. Fp. 327-330°. Ausbeute 11.6 g. Trotz der sorgfältigen Reinigung stimmten die Analysenwerte mit den berechneten C-H-Werten nicht überein. Versuchsweise wurden 11.6 g der erhaltenen Substanz nach der unter 25.) beschriebenen Art der Chromsäureoxydation unterzogen. Das resultierende Produkt wurde mit Hydrazinhydrat (vgl. 26.) reduziert und die so erhaltene Substanz — nach Behandlung mit Thionylchlorid — mit Äthanol verestert. Der Schmelzpunkt des Esters war unscharf und trotz Umkristallisierens aus Aceton und Alkohol nicht schärfer zu bekommen.

28.) Darstellung des Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4-athylesters

5.5 g der freien Säure wurden mit 250 ml Thionylchlorid bis zur klaren Lösung und Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung am Rückfluss gekocht. Das Thionylchlorid wurde entfernt, der Rückstand in 20 ml absolutem Toluol aufgenommen, 200 ml käuflichen absoluten Alkohols hinzugefügt und 1 Stunde am

Rückfluss gekocht. Nach Zufügen von Kohle wurde aufgeköcht, filtriert und im Eisschrank kristallisieren gelassen. Ausbeute 4.6 g oder 79% der Theorie. Fp. 118.5°. Zum Umkristallisieren eignet sich Ligroin (80-110°). Wenig löslich in Alkohol, gut in Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran.

Analyse	gef.	87.06 % C	6.75 % H
	ber.	87.02 % C	6.71 % H

29.) Darstellung von Quinqui-p-benzylcarbinol-4

4.6 g Ester wurden in 120 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgenommen und innerhalb 20 min auf eine Suspension von 1 g Lithiumalanat und 60 ml Tetrahydrofuran unter Rühren eingetropft. Nach 30 min Rückflusssochen wurde auf Zimmertemperatur gebracht, mit 8 ml Wasser vorsichtig zersetzt und mit 30 ml konz. Salzsäure angesäuert. Das Reduktionsprodukt wurde mit 500 ml Wasser ausgefällt, abgesaugt und i. V. getrocknet. Durch Umkristallisieren aus 80 ml Benzol resultierten 3.2 g oder 76% der Theorie Carbinol vom Fp. 157.5°.

Analyse	gef.	89.64 % C	6.87 % H
	ber.	89.70 % C	6.88 % H

30.) Darstellung von 4-Chlormethyl-quinqui-p-benzyl

2.7 g Carbinol wurden in 50 ml gereinigtem Thionylchlorid aufgenommen, 3 Tropfen Pyridin zugesetzt und 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Das Thionylchlorid wurde wie üblich entfernt und der Rückstand mit einem Ligroin-Toluol-Gemisch in der Siedehitze aufgenommen und im Eisschrank kristallisieren lassen. Nach dem Absaugen wurde mit Petroläther gut gewaschen. Ausbeute 2.4 g oder 85% der Theorie. Fp. 141.5°. Löslich in Ligroin, gut löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff.

Analyse	gef.	6.98 % Cl
	ber.	7.28 % Cl

31.) Cyclisierungsversuche

a) 400 mg Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4 und 5 ml Polyphosphorsäure wurden 5 min auf 230° gehalten. Nach der Aufarbeitung wurde die reine Säure zurück- erhalten: Fp. 221°.

b) 5 g Quinqui-p-benzylcarbonsäure-4-chlorid wurden in 800 ml über Aluminiumchlorid destilliertem Schwefelkohlenstoff aufgenommen und innerhalb 10½ Stunden

zu 1 Ltr. Schwefelkohlenstoff und 5 g Aluminiumchlorid getropft unter Rühren in der Siedehitze. Anschliessend kochte das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser und etwas Salzsäure zersetzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Mit Eisessig konnte ein löslicher Anteil abgetrennt werden, der eine Schmiere bildete, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Der Rückstand der Eisessigextraktion war unschmelzbar und unlöslich in α -Methylnaphthalin, Nitrobenzol, Dimethylformamid und Pyridin.

c) 200 mg Quinqui-p-benzylcarbinol-4 wurden mit 4 ml Polyphosphorsäure 15 min auf 160-170° erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und abgesaugt. Der getrocknete Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Mit Alkohol fiel aus der benzolischen Lösung eine Substanz, die unscharf von 106 bis 122° erweichte. Sie war nicht zur Kristallisation zu bringen.

3 g Carbinol wurden in 900 ml siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst und ein mässiger Strom von Bortrifluorid übergeleitet. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wurde abgebrochen und mit Wasser zersetzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert, der Rückstand (2.8 g) getrocknet und mit siedendem Benzol ausgezogen. Mit Alkohol fiel wieder eine farblose Substanz, die zwischen 96 und 110° weich wurde. Kristallisations- und Sublimationsversuche im Hochvakuum blieben erfolglos.

d) 2 g 4-Chlormethyl-quinqui-p-benzyl wurden in 500 ml gereinigtem Schwefelkohlenstoff aufgenommen und auf eine Suspension von 1.8 g Aluminiumbromid und 100 mg rotem Phosphor in 500 ml Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft (unter Rühren, 4 Stunden). Der Hauptanteil erwies sich nach der üblichen Aufarbeitung als unlöslich und unschmelzbar, ein anderer Teil konnte durch Extraktion mit Pyridin als nicht zur Kristallisation zu bringende Schmiere isoliert werden.

32.) Versuche zur Darstellung der Quinqui-p-benzoyldicarbonsäure-4,4'''' deren Ester und dem entsprechenden Dicarbinol-4,4''''

Nach der Vorschrift von C. F. KOELSCH u. C. E. BRYAN loc. cit. konnte keine reine Quinqui-p-benzoyldicarbonsäure-4,4'''' aus 4,4''''-Dimethylquinqui-p-benzoyl durch Chromsäureoxydation in Eisessig erhalten werden. Die Vorschrift wurde deshalb abgeändert: 17.4 g 4-4''''-Dimethylquinqui-p-benzoyl wurden in 90 ml konz. Schwefelsäure gelöst und in 10 min in eine Mischung von 2.4 Ltr. Eisessig und 235 g Chromtrioxyd eingetropft. Das Gemisch kochte über Nacht, kühlte ab und wurde abgesaugt, in 5 Ltr. Wasser aufgeschlämmt, nochmals abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Dann wurde nochmals in 90 ml konz. Schwefelsäure gelöst und die obige Prozedur wiederholt. Es resultierten 16.2 g.

Diese Substanz wurde mit Hydrazinhydrat reduziert: 16.2 g wurden in 1000 ml Diäthylenglykol und 30 ml Hydrazinhydrat 48 Stunden gekocht. Dann wurden 84 g Ätznatron zugegeben und 29 Stunden im Sieden gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde mit Thionylchlorid umgesetzt und mit Äthanol verestert. Durch Umkristallisieren aus Ligroin und Eisessig war keine Substanz mit einheitlichem Schmelzpunkt zu erhalten. Deshalb wurde der Isoamylester hergestellt. Er wies den Vorteil besserer Löslichkeit auf, war aber aus Ligroin ebenfalls nicht rein zu erhalten (Fp. 115° unscharf). Der Isoamylester wurde mit Lithiumalanat zum entsprechenden Carbinol reduziert, das in rohem Zustand ab 170° unscharf schmolz. 3.3 g wurden durch Auskochen mit 55 ml Benzol gereinigt. Es resultierten 1.7 g (Fp. ab 193°). Durch nochmaliges Auskochen mit 20 ml Benzol und anschließendes Umkristallisieren aus Dioxan wurden 0.8 g Substanz erhalten, die ab 195° unscharf schmolz.

33.) Ringschluss von 4,4'-Diaminoditan mit Ditandicarbonsäure-4,4'-dichlorid

Ausgangsprodukte: 4,4'-Diaminoditan (Fp. 94°) wurde aus Anilinhydrochlorid und Methylal hergestellt und charakterisiert durch die Diacetylverbindung aus 4,4'-Diaminoditan und Acetanhydrid Fp. 228° (Kurz vor dem Schmelzen Umwandlung der Kristallform.) Ditandicarbonsäure-4,4'-dichlorid wurde aus 4,4'-Dimethylbenzophenon über Benzophenondicarbonsäure-4,4' und Diphenylmethandicarbonsäure-4,4' erhalten. Das mit Thionylchlorid dargestellte Chlorid wurde zweimal aus Ligroin (80-110°) umkristallisiert und durch den Methylester (Fp. 80-81°) identifiziert.

6.5 g (= 0.0328 Mol) 4,4'-Diaminoditan in 500 ml abs. Benzol wurden gleichzeitig mit 4.8 g (= 0.016 Mol) Ditandicarbonsäure-4,4'-dichlorid, ebenfalls in 500 ml abs. Benzol gelöst, zu 2 Ltr. siedendem Benzol getropft. Dabei wurde kräftig gerührt. Zwischen Tropftrichter und Dreihalskolben waren Rückflusskühler geschaltet. Geschwindigkeit: 10 Tropfen in 9-10 sec. Gesamtzeit: 10 Stunden. Nach Beendigung des Eintropfens wurde 10 min gekocht und noch heiss abgesaugt. Das Filtrat wurde durch Abdestillieren des Benzols auf 40 ml eingeengt. Nach Abkühlen wurde abgesaugt. Es resultierten 80 mg praktisch reiner Substanz. Das (wie oben beschrieben) durch Absaugen abgetrennte Festprodukt (10.7 g) wurde mit 800 ml Wasser ausgekocht. Der bei 130° scharf getrocknete wasserunlösliche Anteil wurde 48 Stunden mit Toluol extrahiert. Man erhielt durch Abdestillieren des Toluols im Vakuum bis auf 30 ml und Auskristallisieren einen weiteren Anteil, der durch zweimaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt wurde: 150 mg. Erneutes Extrahieren (48 Stunden) lieferte ein reines Produkt. Einmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol genügte: 200 mg. Gesamtausbeute: 430 mg oder 6.3% der Theorie. Löslichkeiten:

löslich in Pyridin, aus der Lösung in Dimethylformamid mit Wasser ausfällbar, sehr wenig löslich in Benzol, Toluol und Chlorbenzol, unlöslich in Campher, Borneol und Hexahydro-p-aminobenzoesäure-lactam; zum Umkristallisieren ist Nitrobenzol geeignet. Man erhält kleine Nadeln. Der Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln. Jedenfalls schmilzt die Substanz nicht unter 420°.

Analyse	gef.	7.02 % N	$C_{28}H_{22}N_2O_2$
	ber.	6.69 % N	Molgew. 418.47
	gef.	80.49 % C	5.43 % H
	ber.	80.36 % C	5.30 % H

34.) Ringschluss von 4,4'-Diaminoditan mit p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4''-dichlorid

7.50 g Diaminoditan (= 0.0378 Mol) in 500 ml abs. Benzol wurden gleichzeitig mit 7.88 g Dicarbonsäuredichlorid (= 0.0189 Mol) zu 2 Ltr. siedendem Benzol unter Rühren getropft. (10 Tropfen in 9-10 sec. Dauer 10 Stunden.) Es wurde heiss abgesaugt und das Filtrat durch Abdestillieren des Benzols auf 40 ml eingengt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das schon reine Produkt (feine Nadeln) abgesaugt (100 mg). Der beim heissen Absaugen auf der Nutsche zurückgebliebene Rückstand (13.8 g) wurde mit 500 ml Wasser 10 min ausgekocht. Es wurde mit viel warmem Wasser ausgewaschen, abgesaugt und bei 120° getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde 150 Stunden mit 800 ml Toluol extrahiert und das Toluol i. V. abdestilliert. Ausbeute: 400 mg fast reines Produkt. Gesamtausbeute: 0.5 g oder 5.2% der Theorie. Die Substanz schmilzt nicht unter 400°. Löslichkeiten: sehr schwer löslich in Chlorbenzol, Benzol, Toluol, iso-Amylalkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Campher, Borneol und Hexahydro-p-aminobenzoesäure-lactam

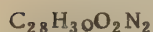
Analyse	Stickstoff:	gef.	5.38 % N
$C_{35}H_{28}N_2O_2$		ber.	5.51 % N
Molgew. 508.59			
	gef.	82.61 % C	5.68 % H
	ber.	82.65 % C	5.55 % H

35.) Ringschluss von Hexamethylendiamin mit p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4''-dichlorid

Das käufliche Hexamethylendiamin wurde bei 150° über Bariumoxyd 12 Stunden getrocknet (auf 20 g BaO 100 g Diamin) und dann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

4. 89 g (= 0.042 Mol) Hexamethylendiamin in 500 ml absolutem Benzol wurden gleichzeitig mit 8.68 g (= 0.024 Mol) Dicarbonsäuredichlorid zu 2 Ltr. siedendem Benzol unter Rühren getropft (10 Tropfen in 9-10 sec.). Anschliessend wurde heiss abgesaugt und das Filtrat durch Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbad auf 40 ml eingengt. Es hatten sich 1.2 g reine, weisse Substanz abgeschieden vom Fp. 263-264°. Der auf dem Büchner-Trichter verbliebene Anteil wurde mit 500 ml Wasser zur Entfernung des Hexamethylendiamin-dihydrochlorids ausgekocht, abgesaugt und bei 120-130° im Trockenschrank getrocknet. Die trockene Substanz wurde mit 800 ml Toluol im Heissdampfextraktor ausgezogen (100 Stunden) und das Toluol im Wasserstrahlvakuum auf dem Wasserbad bis auf 20 ml entfernt. Es kristallisierten 1.9 g reine Substanz. Fp. 264°. Löslichkeiten: gut löslich in THF, Dioxan, Amylalkohol, Eisessig. Mittlere Löslichkeit haben und zum Umkristallisieren geeignet sind Aceton und Chlorbenzol. Schwerlöslich in Benzol und Toluol. Gesamtausbeute: 3.1 g oder 35 % der Theorie. Fp. 265° aus Chlorbenzol. Die Substanz sublimiert ab ca. 250° in langen Nadeln.

Analyse	gef.	6.82 % N	7.40 % H	78.30 % C
	ber.	6.57 % N	7.09 % H	78.84 % C



Molgew. 426.54 gef. 420 (Borneol)

36.) Ringschluss von Octamethylendiamin mit p-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-4,4''-dichlorid

Das Octamethylendiamin wurde durch K.F. Schmidt-Abbau aus Sebacinsäure in der üblichen Weise gewonnen und über Bariumoxyd getrocknet.

5.79 g (= 0.0401 Mol) Diamin in 500 ml abs. Benzol wurden gleichzeitig mit 8.32 g (= 0.020 Mol) Dichlorid in 500 ml abs. Benzol zu 2 Ltr. siedendem Benzol unter Rühren getropft. (10 Tropfen in 8 sec.). Es wurde heiss abgesaugt und das Filtrat durch Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbad auf 30 ml eingengt. Aus der Lösung schieden sich 5 g reine, farblose Substanz ab. Der auf der Nutsche verbliebene Rückstand wurde getrocknet (7.7 g) und zur Entfernung des Octamethylendiamin-dihydrochlorids mit 500 ml Wasser ausgekocht. Der getrocknete unlösliche Rückstand wog 4.3 g. Aus ihm wurden mit Toluol 1.4 g Substanz extrahiert. Gesamtausbeute: 6.4 g oder 70 % der Theorie. Löslichkeiten: sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Dioxan, sehr gut in Eisessig, Ameisensäure und Chlorbenzol. Fp. 304°.

Analyse

$C_{30}H_{34}O_2N_2$	gef.	6.30 % N	
Molgew. 454.59	ber.	6.16 % N	
gef. 440 (Borneol)	gef.	79.36 % C	7.53 % H
	ber.	79.26 % C	7.54 % H

37.) Cyclisierung von p-Phenylendiessigsäuredichlorid mit p-Phenyl- β,β' -diäthylamin

Ausgangssubstanzen: p-Phenylendiessigsäure wurde aus p-Xylol über p-Xylylen-dibromid (Lit. 24), p-Phenylendiäcetonitril (Lit. 23) und Verseifung des letzten erhalten. Umsetzung mit Thionylchlorid lieferte das Dichlorid. Fp. 65° aus Petroläther (40-80°). Das p-Phenyl- β,β' -diäthylamin wurde durch katalytische Hydrierung von p-Phenylendiäcetonitril (Lit. 23) dargestellt. Zur Identifizierung wurde p-Phenylendiessigsäure über das Chlorid in den Methyl-ester überführt Fp. 60°. p-Phenylendiäthylamin wurde mit Acetanhydrid in die Diacetylverbindung verwandelt. Fp. 212°. (Lit. 210°).

12.66 g (= 0.0776 Mol) Diamin in 1000 ml abs. Benzol wurden gleichzeitig mit 8.9 g (= 0.0368 Mol) in 1000 ml abs. Benzol zu 1.5 Ltr. Benzol unter Rühren bei Zimmertemperatur getropft. Tropfgeschwindigkeit: 20 Tropfen in 8 sec. Anschliessend wurde abgesaugt, das Benzol bis auf 50 ml abdestilliert und kristallisieren lassen. Die aus Chlorbenzol umkristallisierte Substanz schmolz bei 208°. Sie sublimiert in feinen langen Nadeln. Die Sublimation ist als Reinigungsmethode nicht geeignet, da die Geschwindigkeit zu gering ist und diese sich selbst im Hochvakuum (10^{-3} Torr) nur wenig erhöhen lässt. Ausbeute 6.7 g oder 54% der Theorie. Löslichkeiten: Lässt sich aus Wasser, Chlorbenzol und THF umkristallisieren. Schlecht löslich in Äther, gut löslich in Dioxan, Benzol, Alkohol, sehr gut löslich in Eisessig. Die Analysesubstanz wurde aus einem Eisessig-Ameisensäure-Gemisch (50 Vol. %) umkristallisiert.

Analyse	gef.	8.83 % N	74.52 % C	7.00 % H
$C_{20}H_{22}N_2O_2$	ber.	8.69 % N	74.51 % C	6.88 % H
Molgew. 322.39	gef.	335 (Campher)		

Reduktion zum Diamindihydrochlorid.

6.4 g des cyclischen Diamids wurden mit 3 g Lithiumalanat in 400 ml THF unter Rühren und Rückflusskochen reduziert. Die Substanz befand sich in einer Glas-sinterfritte im Soxhlet und wurde aus dieser langsam extrahiert. Das THF wurde abdestilliert, durch 300 ml Äther ersetzt und überschüssiges Wasser langsam zugegeben. Der Äther wurde abgossen, über NaOH getrocknet, und Chlorwasser-

stoff eingeleitet. Das entstandene Dihydrochlorid wurde abgesaugt. Es war ausserordentlich hygroskopisch. Ausbeute 6 g = 82 % d. Theorie. Die Substanz lässt sich im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid gut trocknen.

Eine kleine Probe wurde tosyliert. Das Ditosylprodukt lässt sich gut aus Dioxan umkristallisieren. Gut löslich in Chloroform, weniger in Ameisensäure und Eisessig, schlecht in Alkohol. Fp. 295°.

Analyse	gef.	4.91 % N
$C_{34}H_{38}N_2O_4S_2$	ber.	4.65 % N
Molgew. 602.78		

38.) Cyclisierungsversuch mit Terephthalylchlorid und p-Phenylen- β,β' -diäthylamin

Destilliertes Terephthalylchlorid wurde aus Petroläther (40-80°) umkristallisiert. Fp. 82°. 6.3 g (= 0.0383 Mol) Diamin in 500 ml Benzol wurden gleichzeitig mit 3.9 g (= 0.0192 Mol) Dichlorid in 500 ml Benzol zu 750 ml Benzol unter Rühren bei Zimmertemperatur getropft. Das ausgeschiedene Salz und Polymeranteile wurden abgesaugt und das Filtrat durch Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbad auf 50 ml eingengt. Die ausgefallene farblose Substanz wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g = 21 % der Theorie. Wenig löslich in Benzol, Alkohol, Methanol, THF, Dioxan, Eisessig, sehr gut löslich in Ameisensäure. Umkristallisierbar aus Wasser oder Ameisensäure-Eisessig-Gemisch. Das Produkt hatte keinen Schmelzpunkt, sondern färbte sich beim Erhitzen auf 310° lediglich braun. Wie die Analyse zeigte, handelte es sich nicht um das gesuchte Produkt, sondern offenbar um ein Polymeren-Gemisch.

39.) Cyclisierung von p-Phenylen- β,β' -dipropionsäuredichlorid mit p-Phenylen- β,β' -diäthylamin

Das p-Phenylen- β,β' -dipropionsäuredichlorid wurde über Tetrabrom-Xylol (Lit. 33), Terephthalaldehyd (Lit. 33), p-Phenylendiacylsäure (Lit. 34) und p-Phenylendipropionsäure (Lit. 22) und aus letzter mit Thionylchlorid hergestellt. Das erhaltene Dichlorid wurde aus Petroläther (40-80°) umkristallisiert. Fp. 51°.

6.76 g (= 0.0412 Mol) des Diamins in 500 ml Benzol wurden gleichzeitig mit 5.33 g (= 0.0206 Mol) Dichlorid in 500 ml Benzol zu 750 ml Benzol unter Rühren bei Siedehitze getropft. Nachdem alles eingetroftet war, wurde noch 15 min gekocht und gerührt und anschliessend heiss abgesaugt. Das Benzol wurde auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Destillationsrückstand (20 ml) schied fast reines Produkt aus. Aus dem Filtrationsrückstand konnten durch Extraktion mit Chlorbenzol weitere Anteile gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug 4.2 g oder 58% der Theorie.

Die Substanz sublimierte ab 235° in Nadeln.

Schlecht löslich in Alkohol, Tetrahydrofuran, Chlorbenzol, Dioxan besser löslich in Amylalkohol (geeignet zum Umkristallisieren), sehr gut löslich in Eisessig und Ameisensäure. Fp. 248°.

Analyse	gef.	8.23 % N	75.30 % C	7.53 % H
$C_{22}H_{26}N_2O_2$	ber.	7.99 % N	75.40 % C	7.48 % H
Molgew.	350.44	gef. 364 (Borneol)		

Reduktion zum Diamindihydrochlorid

2.2 g Diamid wurden mit 3 g Lithiumalanat in 350 ml Tetrahydrofuran ex-
traktiv reduziert. Das Tetrahydrofuran wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, der
Rückstand auf Zimmertemperatur gebracht und der mit 250 ml Äther überschich-
tete Rückstand durch Eintropfen von Wasser zersetzt. Der Äther wurde abgehoben,
die wässrige Phase mit 100 ml Äther nachgewaschen und die vereinigten Auszüge
über Ätzkali getrocknet. Die filtrierte ätherische Lösung wurde dann mit trockenem
Chlorwasserstoff gesättigt und die ausgefällte Substanz abgesaugt. Nach Waschen
mit Äther wurde i. V. getrocknet. Ausbeute 2.1 g.

Tosylierung: 1 g des Dihydrochlorids in 30 ml Wasser wurden mit 1.1 g
Tosylchlorid in 50 ml Äther überschichtet, 0.5 g Ätznatron in 10 ml Wasser zu-
gefügt und 8 Stunden unter Eiskühlung gerührt. Der Äther wurde abgetrennt, die
im Äther suspendierte Ditosylverbindung abgesaugt und mit Wasser und Äther ge-
waschen. Die getrocknete Substanz wog 1.1 g. Löslichkeiten: gut in Dioxan,
sehr schlecht in Alkohol, schlecht in Ameisensäure, löslich in Eisessig. Fp. 214°
aus Eisessig.

Analyse	gef.	4.52 % N
$C_{36}H_{42}N_2O_4S_2$	ber.	4.44 % N
Molgew.	630.83	

40.) Cyclisierung von p-Phenylendiessigsäuredichlorid mit p-Xylylendiamin

9.13 g Diamin (= 0.067 Mol) in 500 ml Benzol wurden gleichzeitig mit
7.73 g Dichlorid (= 0.0344 Mol) in 500 ml Benzol zu 750 ml Benzol unter Rühren
und Rückfluss zugeotropft. Anschliessend wurde heiss abgesaugt. Durch Auskochen
des Filtrationsrückstandes mit Wasser konnten 3 g = 30% der Theorie Produkt von
Schmelzpunkt 308-310° isoliert werden. Löslichkeiten: In Chlorbenzol schwer
löslich, gut in Alkohol, gut in Wasser, in Petroläther unlöslich. Sublimiert unter-
halb des Schmelzpunktes.

Analyse	gef.	9.54 % N	73.31 % C	6.19 % H
$C_{18}H_{18}N_2O_2$	ber.	9.52 % N	73.45 % C	6.16 % H
	Molgew. :	gef.	281 (Hexahydro-p-aminobenzoessäure-	
		ber.	294.34	lactam)

41.) Cyclisierungsversuch mit Terephthalylchlorid und p-Xylylendiamin

7.27 g Diamin (= 0.0533 Mol) in 500 ml Benzol wurden gleichzeitig mit 5.41 g Dichlorid (= 0.0267 Mol) in 500 ml Benzol zu 750 ml Benzol unter Rückfluss und Rühren getropft. Ausgefallene Substanz wurde heiss abgesaugt (11.7 g). Aus dem Filtrat wurde durch Abdestillieren des Benzols eine geringe Menge amorpher Substanz isoliert, die jedoch beim Erhitzen auf 360° nicht schmolz. Ein Teil davon wurde mit Wasser ausgekocht und das Wasser i. V. abdestilliert. Aus dem Rückstand konnte keine kristallisierte Substanz erhalten werden. Ebenso war aus der aus Benzol ausgefallenen Substanz kein einheitliches Produkt zu isolieren.

Literaturverzeichnis

1. C. F. Koelsch u. C. E. Bryan Am. Soc. 67, 2042 (1945)
2. H. Stetter u. G. Duve Ber. 87, 1699 (1954)
3. L. Ruzicka et al. Helv. 9, 249, 339, 389, 499 (1926)
4. R. Nietzki Ber. 19, 293 (1886)
5. A. Lüttringhaus u. K. Buchholtz Ber. 73, 134 (1940)
6. E. Bergmann et al. Ber. 65, 466 (1932)
D. L. Coomber et al. Soc. 1445 (1938)
L. E. Sutton u. G. C. Hampson Trans. Faraday Soc. 31, 945 (1935)
K. Banerjee u. A. Haque C (1938) II 2416. Ind. J. Physics Proc. Indian Ass.
Cultivat. Sci. 12, 87-94 (1938)
7. G. Duve Dissertation, Bonn (1956)
8. F. Klages Ber. 81, 408 (1948)
9. G. Wittig u. M. Leo Ber. 61, 858 (1928)
10. A. v. Baeyer Ber. 6, 222 (1873)
11. R. C. Huston et al. Am. Soc. 38, 2530 (1916)
12. C. Radziewanowski Ber. 27, 3237 (1894)
13. E. Bergmann u. A. Bondi Ber. 64, 1478 (1931)
14. Huang-Minlon Am. Soc. 68, 2487 (1946)
15. M. E. Smith Am. Soc. 43, 1922 (1921)
16. J. Cason u. F. S. Prout Org. Synth. 28, 75-80
17. J. H. Speer u. A. S. Hill J. org. Chem. 2, 143 (1937)
18. W. Dilthey J. pr. Chem. (2) 109, 318 (1925)
19. H. Stetter u. J. Marx Ann. 607, 59 (1957)
20. H. Rivier Helv. 12, 866 (1929)
21. C. Liebermann Ber. 45, 1208 (1923)
22. H. Pohl J. pr. Chem. (2) 141, 44-60 (1934)
23. P. Ruggli et al. Helv. 18, 1393 (1935)
24. A. F. Titley Soc. 515 (1926)
25. F. Lustig Ber. 28, 2992 (1895)
26. W. de la Rue u. Hugo Müller Ann. 141, 90 (1862)
27. H. Meyer Monatsh. 28, 1225 (1907)
28. Inorg. Synth. I 119
29. E. Fischer u. G. Giebe Ber. 30, 3054 (1897)
30. E. Ador u. A. A. Rilliet Ber. 12, 2299 (1879)
K. Elbs J. pr. Chem. (2) 35, 466 (1887)
31. E. Wertheim Am. Soc. 55, 2540 (1933)
32. J. F. Norris u. V. W. Ware Am. Soc. 61, 1418 (1939)
33. J. M. Snell Org. Synth. Coll-V, 3, 788
34. F. Ephraim Ber. 34, 2784 (1901)
35. G. Wendt Ber. 75, 427 (1942)

Lebenslauf

Am 21. 7. 1929 wurde ich als Sohn des Technikers Hermann Rutzen und seiner Ehefrau Charlotte in Potsdam-Babelsberg geboren. Dort besuchte ich die Volksschule von 1935 bis 1937 und nach der Übersiedlung nach Brandenburg an der Havel die dortige Volksschule bis 1939. Anschliessend trat ich in die v. -Saldern-Schule (Oberschule für Jungen, Brandenburg) ein, die ich bis 1945 besuchte. Nach freiwilliger Meldung zum Volkssturm geriet ich in amerikanische und englische Gefangenschaft, aus der ich im Juli 1945 entlassen wurde. Von November 1945 nahm ich am Unterricht der Oberschule in Hameln teil. Dort legte ich im Februar 1948 die Reifeprüfung ab. Für das Wintersemester 1949 wurde ich an der Universität Bonn zum Chemiestudium zugelassen. Im Juli 1952 legte ich dort die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Februar 1955 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Daran anschliessend arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Stetter bis November 1955 an der Diplomarbeit und bis Juni 1958 an der vorliegenden Doktorarbeit.

Introduction

The first part of the book is devoted to a general survey of the history of the subject. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The second part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The third part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The fourth part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The fifth part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The sixth part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The seventh part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The eighth part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The ninth part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. The tenth part of the book is devoted to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time. It begins with a brief account of the early attempts to explain the phenomena of light and heat, and then proceeds to a more detailed consideration of the various theories which have been advanced from time to time.

